Série A, N° 895
N° d'Ordre : 919

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

BERNARD SILLION

1ÈRE THÈSE : *INFLUENCE DE CHLORURE DE BENZYLE EXCÉDENTAIRE SUR LE RÉSULTAT FINAL DES RÉACTIONS ENTRE LE CHLORURE DE BENZYLMAGNÉSIUM ET DES NITRILES ET CÉTONES MÉSOANTHRACÉNIQUES.*

2ÈME THÈSE : *PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : LA RÉACTION DE WITTIG.*

soutenues le 23 Février 1960 devant la Commission d'examen :

MM. NORMANT, Président
WILLEMART, MAITTE } Examinateurs

Série A, N° 895
N° d'Ordre : 919

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

BERNARD SILLION

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1ÈRE THÈSE : *INFLUENCE DE CHLORURE DE BENZYLE EXCÉDENTAIRE SUR LE RÉSULTAT FINAL DES RÉACTIONS ENTRE LE CHLORURE DE BENZYLMAGNÉSIUM ET DES NITRILES ET CÉTONES MÉSOANTHRACÉNIQUES.*

2ÈME THÈSE : *PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : LA RÉACTION DE WITTIG.*

soutenues le 23 Février 1960 devant la Commission d'examen :

MM. NORMANT, Président
WILLEMART, MAITTE } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549219_0013

1960

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

P R O F E S S E U R S

Doyen ..... J. PERÈS.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
e BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantitque et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (ENS).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
elle- COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
RIVIERE	T	Géologie (SPCN) Orsay.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (PCB).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
De CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
elle-CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HERITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.

PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
COUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (option) (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (PCN)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides.
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique math.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différenciel
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie. Végétale.
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Theories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle- LE BRETON	T	Physiologie générale.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M. G. P.).
PISOT	T	Technique mathématiques de la Physique.
ROCHE	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie statigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).

RIZET		Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Relativité
DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotech. générale
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme- CHAIX		Chimie biologique.
Mme- HUREL-PY		Biologie végétale P. C. B.)
PIAUX		Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme- DUBREIL	T	Mathématiques.
Mme- LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.)
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.)
COTTE	T	Physique(O say)
DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T	Energétique Générale.
ROUAULT	T	Physique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
FUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie végétale (3e Cycle).
CASTAING		Physique générale.
CURIEN		Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
PANNETIER		Chimie (S. P. C.N.).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN		Chimie théorique.
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT		Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (S.P.C.N.) Orsay.
FREYMANN	T	Physique générale.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle-JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique.
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) Orsay
DELANGE	T	Mathématique Orsay.
DENY	T	Mathématiques (M. G. P.).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD		Chimie Physique.
BERTHELOT		Physique Nucléaire et Radioactivité.
BRICARD		Météorologie et Physique de l'atmosphère
Mme-ALBE-FESSARD		Psycho-Physiologie.
FRIEDEL		Physique des Solides.
M. JULIA		Etude des Molécules organiques complexes.

LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des Rayonnements.
Melle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOT	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale
De POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiologie B M P V
GUERIN	T	Chimie M P C

SECRETAIRE GENERAL ..... C. MONIER.

A mon Maître

Monsieur le Professeur Charles DUFRAISSE

Membre de l'Institut

En témoignage de ma profonde

et respectueuse gratitude.

A mes parents

A ma famille

Ces recherches ont été effectuées sous la haute direction de Monsieur le Professeur Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut. Je suis reconnaissant à ce Maître éminent de son bienveillant soutien, tant moral, que matériel. C'est à Lui que je dois de pouvoir présenter ce travail, qu'il me soit permis de lui exprimer ici, ma profonde gratitude et mon respectueux attachement.

Monsieur Guy RIO, a personnellement dirigé ce travail; il a constamment mis à ma disposition son érudition et son expérience. Je lui adresse mes très sincères remerciements.

Je suis extrêmement redevable à Monsieur le Professeur A. HOREAU d'avoir bien voulu me laisser achever ce travail dans son service.

Je tiens enfin à dire à mes camarades, combien leur amitié m'a été précieuse pendant les années passées au laboratoire, et, je remercie ceux d'entre eux qui m'ont accordé leur aide.

.....

Introduction

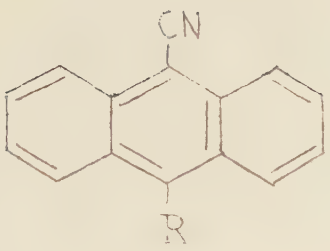
Le réactif de GRIGNARD, tel qu'on le prépare d'habitude, contient souvent du corps halogéné primitif, généralement utilisé en excédent par rapport au magnésium, ne serait-ce que pour accroître la vitesse d'attaque du métal. La présence de ce composé est considérée comme étant sans importance pour la suite des réactions.
Nous avons eu, pourtant, l'occasion fortuite de nous apercevoir du rôle prépondérant que jouait un excès de chlorure de benzyle, sur le déroulement de la réaction du chlorure de benzylmagnésium avec des nitriles mésoanthracéniques. Le plus simple de ces nitriles le cyano-9 anthracène avait fait l'objet des travaux de R. CALAS et R. LALANDE d'une part, et de M. MARTYNOFF d'autre part, qui avaient eu l'occasion de constater que la manière de réagir de ce composé dépendait essentiellement de l'organomagnésien qui lui était opposé. C'est ainsi que pour ce même nitrile furent observées: des réactions normales (additions 1,2 sur le nitrile conduisant à des cétimines), des additions 1,6 transannulaires et une réduction duplicative.

Pour le dicyano-9,10 anthracène, Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU ont trouvé une diminution de la réactivité vis à vis de certains organomagnésiens, mais par contre,

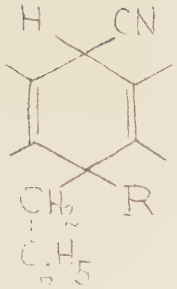
une réaction vigoureuse avec le bromure d'éthylmagnésium; plus récemment G. RIO a signalé la réaction de ce même dinitrile avec le chlorure de benzylmagnésium. Les produits obtenus ne présentant pas les caractères de cétimines, nous avons repris ces réactions, et, à l'occasion de cette étude, nous avons mis en évidence les phénomènes suivants: si, dans l'action du chlorure de benzylmagnésium sur un nitrile méso anthracénique substitué, on élimine le chlorure de benzyle excédentaire, il ne se fixe qu'un seul benzyle sur la molécule. Il s'en fixe deux si l'on ne prend pas cette précaution. On a pu facilement mettre en évidence le rôle particulier d'un excès d'halogénure en opérant en deux temps: tout d'abord, réaction complète du magnésien exempt de chlorure de benzyle sur le nitrile, puis addition d'un excès de chlorure de p-chlorobenzyle. Le produit obtenu résulte alors de la fixation d'un benzyle et d'un p-chlorobenzyle. Ce sont ces observations qui sont à l'origine du présent travail.

Lorsqu'on prend la précaution d'éliminer totalement le chlorure de benzyle, le magnésien benzylique réagit sur les nitriles mésoalcoylés Ia et Ib pour donner les nitriles dihydroanthracéniques disubstitués, IIa, et IIb, résultant d'additions 1,6.

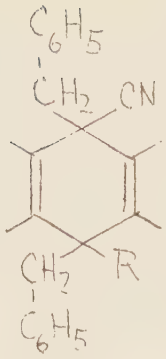
.....



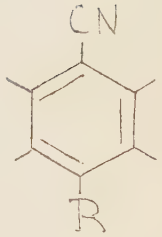
I { a. R = $CH_2C_6H_5$; b R = C_2H_5 ; c R = C_6H_5 ; d R = H



II { a R = $CH_2C_6H_5$; b R = C_2H_5



III { a. R = $CH_2C_6H_5$; b R = C_2H_5 ; c R = C_6H_5



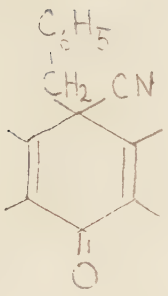
IV { a R = CN ; b R = OCH_3

Par contre lorsque le magnésien, en excès, contient du chlorure de benzyle, ce dernier alcoyle les cétène-iminates magnésiens, correspondant aux nitriles disubstitués, II, précédents et les transforme en nitriles trisubstitués III.

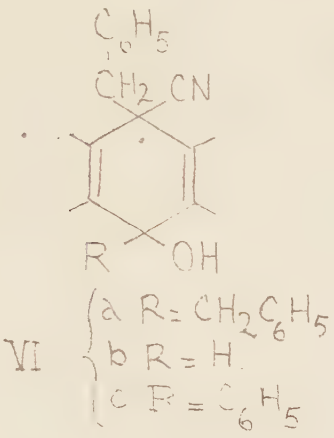
Pour le dinitrile, IVa, et le méthoxynitrile, IVb, le premier stade de la transformation est incontestablement le remplacement d'un des deux cyano, ou du méthoxyle, par un benzyle, car on isole, suivant les conditions, les produits IIa et IIIa obtenus à partir du nitrile benzylé Ia. C'est une substitution analogue qui a lieu lorsque le bromure d'éthylmagnésium réagit sur le dinitrile IVa, mais ici, la réaction s'arrête à ce stade; on isole en effet le nitrile éthylé Ib.

...

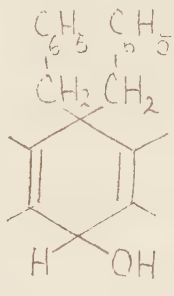
La structure du nitrile phénylé et dibenzylé,IIIc, provenant du nitrile anthracénique méso phénylé,Ic, a été démontrée par son obtention à l'aide d'une série de réactions comportant la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10,V, et le dihydroanthranol phénylé VIc comme intermédiaires.



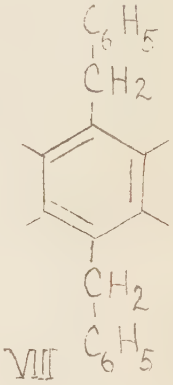
V



VI { a R = $CH_2C_6H_5$; b R = H ; c R = C_6H_5



VII

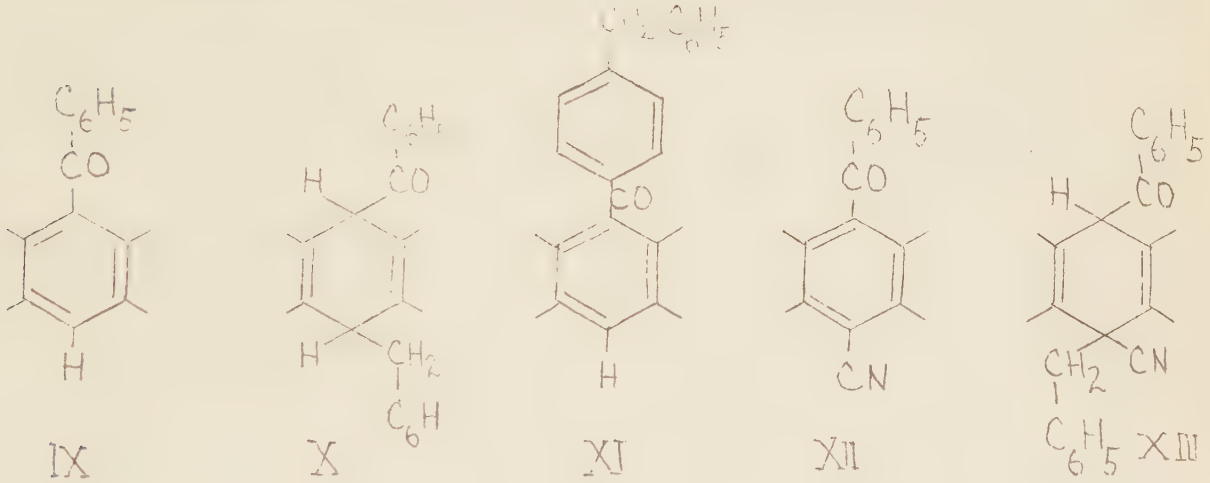


VIII

Nous avons constaté que ce dihydroanthranol,VIc et deux autres carbinols apparentés VIa et VIb, sont très sensibles aux acides qui provoquent une élimination transannulaire d'alcool benzylique avec aromatisation conduisant aux nitriles anthracéniques correspondant Ic,,Ia et Id. Un autre dihydroanthranol, non cyané, mais dibenzylé VII, subit aussi, sous l'action des acides une aromatisation, mais provoquée cette fois par une déshydratation accompagnée de la migration transannulaire d'un benzyle. On peut rattacher cette réaction à la transposition rétropinacolique.

Nous avons cherché à étendre à quelques cétones mésoanthracéniques dérivées du benzoyl-10 anthracène, la réaction d'alcoylation par le chlorure de benzyle, qui a lieu après l'addition 1,6 de $C_6H_5CH_2MgCl$ aux nitriles anthracé-

niques mésosubstitués,I. Dans le cas du benzoyl-10 anthracène non substitué, IX, il n'y a pas alcoylation; le chlorure de benzyle excédentaire est sans action; on observe seulement deux additions 1,6. L'une, sur le noyau anthracénique est simple; elle donne la cétone dihydroanthracénique X. L'autre, plus inattendue, a lieu sur le noyau benzénique du benzoyle type de réaction dont on ne connaît que peu d'exemples; elle est suivie d'une déshydrogénation spontanée conduisant au composé p-benzylé XI.



IX X XI XII XIII

Le cyano-9 benzoyl-10 anthracène XII qui possède les deux fonctions, nitrile et cétone, envisagées précédemment, se comporte vis à vis de $C_6H_5CH_2MgCl$ d'une tout autre manière. D'une part, contrairement à ce qu'on observe avec le benzoyl-10 anthracène simple,IX, la présence de $C_6H_5CH_2Cl$ est nécessaire. D'autre part, à la différence des nitriles de type X, il ne se forme dans ces conditions, qu'un produit de mono benzylation, le cétonitrile benzylé XIII.

...

Cette mono benzylation ne nous paraît pas provenir d'une addition 1,6 par rapport au carbonyle, mais nous proposons des arguments en faveur d'une alcoylation par le chlorure de benzyle.

Ainsi, la réaction d'addition 1,6 semble assez générale pour les composés étudiés, cyano-9 anthracènes I, et benzoyl-10 anthracène, IX. Mais la réaction d'alcoylation d'ailleurs très très facile, semble particulière aux nitriles.

L'exposé de ce travail est divisé en trois chapitres:

Chapitre I - Réactions de substitution, d'addition 1,6 et d'alcoylation chez des cyano-9 anthracènes substitués.

Chapitre II - La cyano-9 benzyl-9 anthrone-10. Réactions d'aromatisation de benzyl-9 dihydro-9,10 anthranols-10.

Chapitre III - Réactions singulières du chlorure de benzylmagnésium avec des cétones mésoanthracéniques.

Chapitre I

REACTIONS DE SUBSTITUTION, D'ADDITION 1-6, ET D'ALCOYLATION CHEZ DES CYANO-9 ANTHRACENES SUBSTITUES.

Les réactions de la fonction nitrile avec les organométalliques, notamment les organomagnésiens, sont des plus variées(1)(2).

La réaction " normale"(addition 1,2) se produit le plus nettement quand le groupe cyano est lié directement à un noyau aromatique. En série anthracénique, il en est ainsi pour les sommets 1 et 2 (3). Pour le sommet méso (ou 9),les types de réaction dépendent beaucoup de la nature de l'organomagnésien, comme l'ont montré notamment les recherches de R. CALAS et R. LALANDE(4) et de M. MARTYNOFF (5),portant sur le cyano-9 anthracène non substitué.

Le dicyano-9,10 anthracène,Ia, a été étudié par Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU(6),qui ont montré que le phényllithium réagit par une double addition 1,2, en donnant une dicétimine, alors que CH_3MgI et C_6H_5MgBr ne réagissent pas.

Lors d'une tentative de synthèse d'une dicétone à partir du dinitrile Ia, il avait été précédemment remarqué (7) que le chlorure de benzylmagnésium ne conduisait pas à une dicétimine, mais à un produit anormal dont la constitution n'avait pas été élucidée.

.....

En reprenant la question, on a été amené à faire réagir le même magnésien sur quelques cyano-9 anthracènes substitués en 10.

Il faut tout d'abord insister sur l'importance de la composition du magnésien benzylique. En effet, pour chaque nitrile, on obtient deux produits différents suivant que l'on utilise, en excès (5 ou 10 fois la quantité théorique, les quantités de substances étant toujours relativement faibles), l'un ou l'autre des réactifs préparés par les deux techniques suivantes:

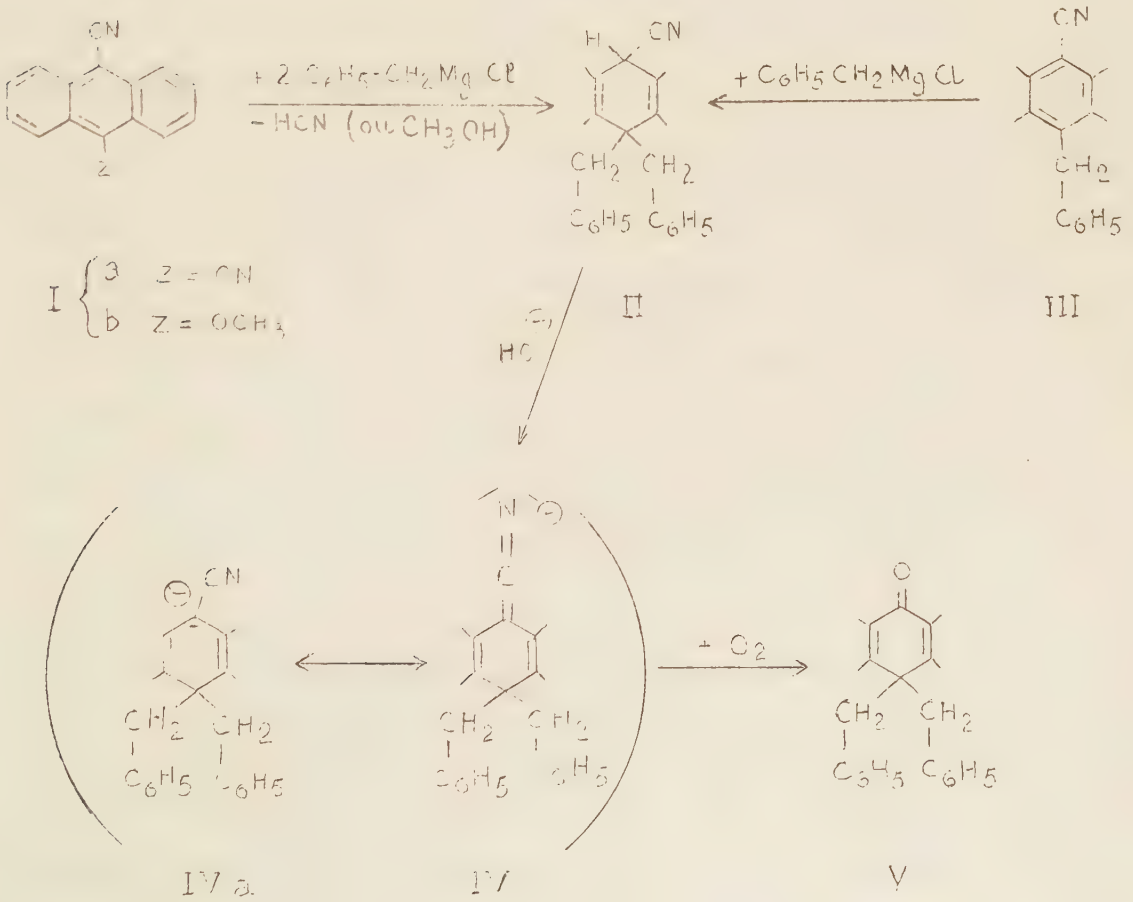
- dans les conditions habituelles de préparation des magnésiens (1 mole de chlorure de benzyle pour 1 atome de magnésien).
- après échauffement spontané, chauffage du réactif à l'ébullition avec un excès de métal, ce qui revient à éliminer totalement le chlorure de benzyle initial.

Le produit préparé avec le premier réactif contient un groupe benzyle de plus que la substance qui provient du magnésien débarrassé de l'halogénure. C'est ce dernier cas qui va être examiné tout d'abord.

1) Le chlorure de benzylmagnésium, en l'absence de chlorure de benzyle excédentaire, réagit très facilement avec le dicyano-9,10 anthracène,Ia, en formant le cyano-9 dibenzyl-10,10 dihydro-9,10 anthracène,IIa. Une des deux fonctions nitrile a été éliminée sous forme d'acide cyanhydrique, que l'on a caractérisé.

La même substance, II, est obtenue si l'on utilise comme matière première le cyano-9 benzyl-10 anthracène,III (4a,4d) ou le cyano-9 méthoxy-10 anthracène,Ib (6). Dans ce dernier cas, l'élimination du méthoxyle est analogue à celle du cyano indiquée ci-dessus.

Le nitrile dibenzylé II appartient au type du phénylacétonitrile; il possède un atome d'hydrogène mobile. En milieu alcalin, il donne une coloration orangée, due au carbanion IVa (ou cétène-iminate mésomère,IVb); à l'air,celui-ci subit une autoxydation, avec formation de dibenzyl-10,10 anthrone,V(8),ce qui démontre la structure du corps.



.....

On peut déduire de ces expériences que, dans les réactions du dinitrile Ia et du méthoxynitrile Ib avec $C_6H_5CH_2MgCl$, le cyano-9 benzyl-10 anthracène,III, est vraisemblablement un intermédiaire, provenant du remplacement d'un cyano ou d'un méthoxyle par un benzyle.

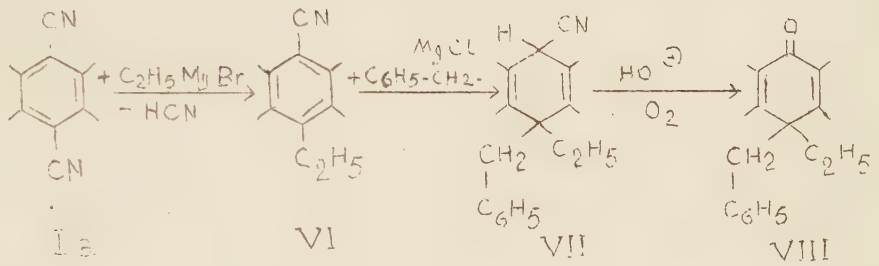
Ch. Dufraisse et J. Mathieu avaient déjà constaté un remplacement analogue d'un cyano par un hydroxyle, lors de la réaction d'un alcali alcoolique sur le dinitrile Ia (6).

On peut s'arrêter au stade intermédiaire si l'on utilise, comme magnésien, du bromure d'éthylmagnésium,même en excès. On obtient le cyano-9 éthyl-10 anthracène,VI,avec un rendement convenable en opérant à - 20°; il y a résinification à température moins basse. On peut noter en passant que ce magnésien, C_2H_5MgBr, est donc,ici,beaucoup plus réactif que CH_3MgI,qui est sans action(6),même en solution dans le tétrahydrofuranne(9),comme nous l'avons constaté. Le nitrile éthylé VI avait été isolé dans la même réaction(6),mais sa nature n'avait pas été reconnue. Lalande,qui l'a préparé ultérieurement par un autre procédé(4b,4d),a constaté une réaction normale (addition 1,2) avec ce même magnésien, C_2H_5MgBr,mais dans des conditions opératoires un peu différentes.

Le chlorure de benzylmagnésium transforme ce cyano-9 éthyl-10 anthracène,VI,en cyano-9 benzyl-10 éthyl-10 dihydro-9,10 anthracène, VII; on n'a isolé qu'un des deux diastéréoisomères prévisibles, l'autre n'a pas été entrevu. Ce corps,

.....

tout comme le nitrile dibenzylé II, peut être autoxydé en solution alcaline; il conduit alors à la benzyl-10 éthyl-10 anthrone, VIII.

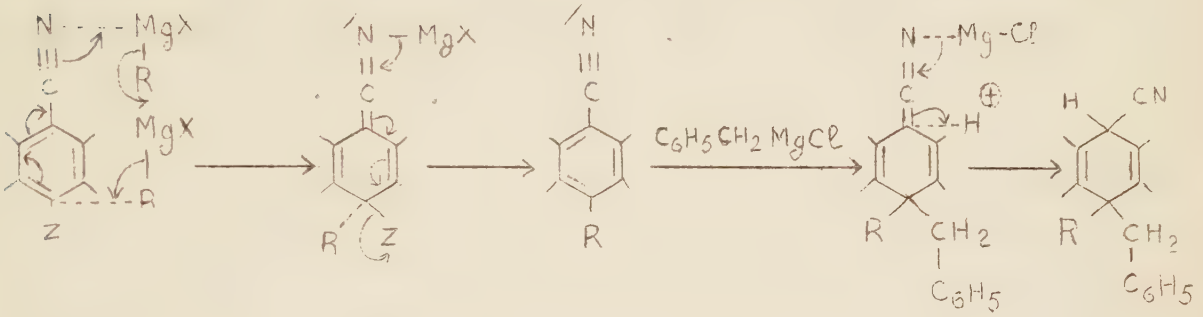


Des réactions analogues d'addition de magnésiens sur le cyano-9 anthracène non substitué ont été observées (4a,4c)(5a,5b). Quant aux réactions de substitution, du type nucléophile, d'un cyano ou d'un méthoxyle par des magnésiens, on en connaît notamment en séries benzénique (vératroylméséthylène; 2, p. 238) et quinoléique (cyano-4 quinoléine ; 2, p. 778).

Les mécanismes des transformations des nitriles anthracéniques ci-dessus sont sans doute très voisins. A partir du dinitrile Ia ou du nitrile méthoxylé Ib, on peut supposer une addition 1,6 du magnésien sur le système conjugué nitrile-diène mésoanthracénique. On admet, pour les additions 1,4 de magnésiens à [illegible] cétones α-éthyléniques,(additions de Kohler; 2, p. 196),des mécanismes concertés cycliques (10a, p. 306; 10b). S'il s'agit, dans le cas présent, d'un mécanisme analogue, représenté sur la formule IX ci-dessous, la distance entre l'azote nitrilique et le carbone 10 est telle qu'

.....

il faut faire intervenir deux mol. de magnésien par mol. de nitrile; de telles réactions termoléculaires sont parfois admises pour des additions 1,2 de magnésiens à des cétones (10a,p.307;10b). Le produit d'addition intermédiaire XI donne ensuite le nitrile alcoylé,III ou VI.



X (Z = CN ou CCH_3) XI III R = $CH_2C_6H_5$ VI R = C_2H_5 XII (a R = $CH_2C_6H_5$ b R = C_2H_5) II R = $CH_2C_6H_5$ VII R = C_2H_5

La réaction s'arrête là avec le magnésien éthylique, moins réactif que le magnésien benzylique. Avec ce dernier, une seconde addition 1,6 a lieu, conduisant au cétène-iminate magnésien XII, hydrolysé finalement en nitrile dihydroanthracénique, II ou VII.

Un mécanisme d'addition 1,6 a été également admis par Lalande dans le cas du cyano-9 anthracène non substitué (4a),alors que Martynoff a proposé un mécanisme par transposition transannulaire(5a,5b). Il faut rappeler que certains nitriles α-éthyléniques α-substitués subissent des additions 1,4 de magnésiens comme l'a montré Kohler (11),ce qui rend vraisemblable le mécanisme par addition 1,6 dans la série anthracénique.

On peut noter que l'introduction d'un substituant hydrocarboné en 10 dans la molécule du cyano-9 anthracène ne modifie pas le type d'addition du magnésien: on n'observe pas d'addition 1,2 sur le cyano.

On examine ensuite les réactions du chlorure de benzylmagnésium en excès, en présence de chlorure de benzyle, le réactif étant préparé avec des quantités équivalentes de magnésium et de chlorure de benzyle.

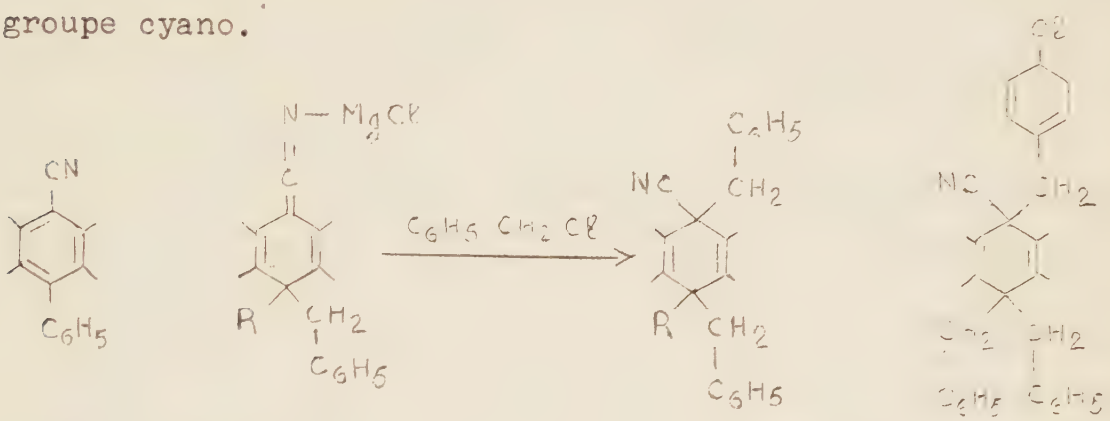
On obtient par les nitriles disubstitués précédents, II et VII, mais des nitriles trisubstitués, de formules XIVa, b,c. Le nitrile tribenzylé XIVa se forme aussi bien à partir du dinitrile Ia, du méthoxynitrile Ib,que du nitrile benzylé III, les rendements étant respectivement de 75, 45 et 75%. Les deux autres nitriles trisubstitués, XIVb et XIVc, qui proviennent du nitrile éthylé VI et du nitrile phénylé XIII (6),n'ont été isolés que sous une des deux formes isomères possibles. Les rendements sont nettement plus faibles que dans le cas précédent: 45% pour XIVb et 25% pour XIVc. D'ailleurs, le produit de monobenzylation (en l'absence de chlorure de benzyle) correspondant à ce dernier,XIVc,n'a pu être isolé à l'état pur, car il est formé avec un faible rendement.

Le rôle du chlorure de benzyle est mis en évidence par la transformation du nitrile dibenzylé II en nitrile trisubstitué XIVa. On l'a montré en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le complexe magnésien XIIa préparé de deux manières différentes: soit par réaction de C_6H_5-CH_2MgCl (sans C_6H_5-CH_2Cl sur Ia, Ib ou III, soit par réaction de CH_3MgI

(sans CH_3I) sur le nitrile dibenzylé II isolé préalablement.

D'une manière semblable un autre halogénure benzylique, le chlorure de p-chlorobenzyle, transforme le complexe magnésien XIIa, en dérivé p-chlorobenzylé en 9,XV. Un halogénure moins réactif, l'iodure d'éthyle, n'a pas conduit, par contre, à un composé analogue aux précédents,XIVa,b,c, et XV.

Dans aucun cas, on n'observe d'addition 1,2 sur le groupe cyano.



XIII

XII { a R = $CH_2C_6H_5$; b R = C_2H_5 ; c R = C_6H_5

XIV { a R = $CH_2C_6H_5$; b R = C_2H_5 ; c R = C_6H_5

XV

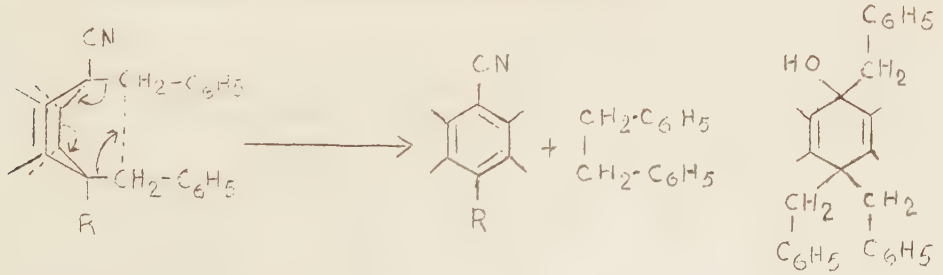
Les quatre composés XIV a,b,c et XV sont des dérivés dihydroanthracéniques substitués en méso par quatre restes carbonés, corps dont il existe peu de représentants. Ils ont des points de fusion relativement élevés et sont peu solubles dans les solvants usuels.

Ils subissent facilement, par chauffage sans catalyseur, vers 250-275°, une scission avec aromatisation.

.....

On observe dans chacun des trois cas, XIVa,b,c, un mode unique de scission: il ne se forme aucun hydrocarbure anthracénique substitué. Le nitrile tribenzylé XIVa donne ainsi le cyano-9 benzyl-10 anthracène III. Les substances les moins symétriques, XIVb et XIVc, provenant des nitriles éthylé, VI, et phénylé,XIII, régénèrent ceux-ci, exempts de nitrile benzylé,III, qui pourrait également se former. L'autre produit de la scission est le dibenzyle(diphényl-1,2 éthane), qui a été isolé avec un rendement de 30% dans le cas du composé tribenzylé XIVa.

La scission préférentielle indiquée ci-dessus peut être attribuée à plusieurs raisons. On peut supposer tout d'abord que la résonance des nitriles anthracéniques,III, VI et XIII, peut favoriser leur formation. De plus, si les deux benzyles éliminés sont en cis,comme c'est obligatoirement le cas pour le nitrile tribenzylé XIVa, il y a peut-être scission par un mécanisme de transfert électronique cyclique (10a, p.310; 10b). Cristol a montré que des éliminations cis analogues se produisaient chez des dérivés de diols dihydroanthracéniques (12).



XIV { a R = CH_2-C_6H_5 ; b R = C_2H_5 ; c R = C_6H_5 }

III R = CH_2-C_6H_5 ; VI R = C_2H_5 ; XIII R = C_6H_5

XVI

Cette scission, en tant que réaction thermique, peut être de type radicalique, avec libération de radicaux benzyle. A l'appui de cette hypothèse, il faut mentionner que KOOYMAN (13) a admis la production intermédiaire de radicaux cyanoisopropyle dans des réactions de décomposition thermique portant sur des composés également dihydroanthracéniques. On sait aussi que le radical benzyle a une vie moyenne relativement plus longue que celles du phényle ou des alcoyles simples (14a).

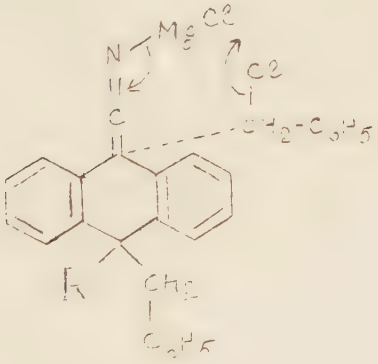
La présence en méso de substituants benzyle, chez un composé dihydroanthracénique, n'est cependant pas suffisante pour faciliter sa scission. Ainsi le tribenzyl-9,10, 10 dihydro-9,10 anthranol, XVI (15), qui s'apparente par sa formule au nitrile tribenzylé XIVa, ne subit pas de scission nette par chauffage, mais une résinification, comme nous l'avons constaté spécialement.

Ces réactions de scission constituent des preuves supplémentaires pour les formules, XIVa,b,c et XV, des nitriles trisubstitués.

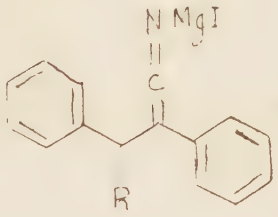
La formation régulière de dibenzyle a pu faire croire que les composés XIVa,b,c provenaient, par un mécanisme radicalique, de la fixation directe de deux radicaux benzyle sur les nitriles monosubstitués III, VI et XIII. Waters (14b) a mis en évidence des réactions de benzylation de ce genre, par des mélanges de $C_6H_5 - CH_2Cl$ et $C_6H_5-CH_2 Mg Cl$, notamment avec l'anthracène; mais les caractères suivants de ses réactions sont totalement différents de ceux des nôtres: utilisa-

tion nécessaire d'un générateur de radicaux (Cl_2Co),rendements faibles (de l'ordre de 5 à 10%), formation, à côté de corps dihydroanthracéniques, de produits de duplication, dianthranyliques.

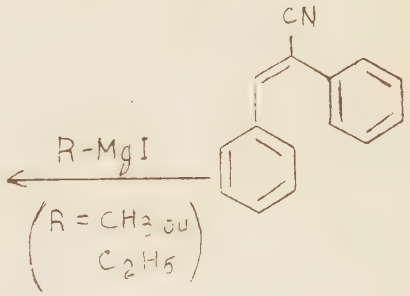
Il paraît plus vraisemblable qu'interviennent des réactions d'alcoylation de cétène-iminates magnésiens par un halogénure d'alcoyle très réactif, le chlorure de benzyle, comme l'indiquent les formules XVII, qui comportent un transfert électronique circulaire. Ces réactions sont très voisines de celles des réactions de C_6H_5-CH_2 Cl, en présence de bases, avec les nitriles possédant au moins un H en α.



XVII



XVIII



XIX

Très peu d'alcoylations semblables ont été observées lors des réactions d'addition 1,4 à des nitriles α-éthyléniques. Les rares exemples concernent les alcoylations des produits d'addition 1,4, XVIII,des halogénures de méthylmagnésium (16) et d'éthylmagnésium(11) sur l'α-cya-

.....

nostilbène et sur son dérivé pp'-diméth oxylé(17). Ces composés sont assez voisins des substances anthracéniques étudiées, comme on peut le voir en comparant les formules des cétène-iminates correspondants, XVIII et XVII. Mais les cétène-iminates XVIII sont nettement moins réactifs que les autres, car leur alcoylation nécessite un chauffage prolongé (11,16,17),ce qui est dû sans doute à la présence d'un seul phényle, au lieu de deux, en α de la fonction cétène-iminate.

Il ne semble pas que l'on ait mis en évidence de telles réactions d'alcoylation lors des études des réactions d'addition 1,6 sur le cyano-9 anthracène non substitué (4,5).

Partie expérimentale

Dicyano-9,10 anthracène et nitriles anthracéniques mésosubstitués.-

Ces corps avaient été préparés par action du cyanure cuivreux sur les dérivés bromés correspondants en présence de pyridine ou de quinoléine. Nous avons opéré en présance de pyridine en tubes scellés sous pression réduite, ce qui semble donner des meilleurs rendements dans la plupart des cas. Dans un tube en verre spécial, on introduit le cyanure cuivreux fraichement séché, puis la pyridine conservée sur potasse; un échauffement se produit. On ajoute le dérivé bromé, puis on scelle le tube sous pression réduite (3 mm Hg). On chauffe pendant 14 h environ à 200-220°.

La masse réactionnelle est agitée avec de l'éther et de l'ammoniaque, jusqu'à élimination complète des sels de cuivre. Pour le dinitrile Ia, trop peu soluble, il est préférable d'opérer sans éther, le produit débarrassé des sels cuivreux étant alors sublimé.

Dicyano-9,10 anthracène, Ia, $C_{16} H_8 N_2$ (6).-

On fait réagir 20 g de dibromo-9,10 anthracène, 16 g de cyanure cuivreux et 32 cm^3 de pyridine. On élimine les sels cuivreux en agitant dans un flacon le mélange brut avec des billes de verre (17) et de l'ammoniaque. On sublime le résidu à 200°(sous 2 mm Hg). Le sublimat (12,65 g. soit 93%) est cristallisé dans le xylène (600 cm^3). Rdt: 9,5 g

(70%); F_{inst}=334-335° (bloc d'or) F 335-336° (6) .

- Le dinitrile ne réagit pas avec CH_3 Mg I préparé dans le tétrahydrofuranne; le dinitrile se dissout au bout de 15 h environ, en formant un complexe gris, qui régénère le dinitrile initial par hydrolyse (cf 6).

Action du méthyllithium.- Des essais effectués à diverses températures comprises entre - 15° et + 35° n'ont pas donné de résultats encourageants. Dans quelques cas, on a isolé un produit basique, qui donne un chlorhydrate se décomposant vers 245-250°. La teneur en chlore (tr.:13,44 et 13,54%) correspond sensiblement à la formule C_{17} H_{16} N Cl (calculée Cl: 13,14%) du chlorhydrate d'(iminoéthyl)-9 méthyl-10 anthracène, résultant du remplacement d'un cyano par un méthyle, avec addition 1-2 de CH_3Li sur l'autre cyano; (Rdt. en chlorhydrate: 15%). L'étude de ce produit n'a pas été poursuivie.

Cyano-9 éthyl-10 anthracène, VI, C_{17} H_{13} N (4a, 4d).-

A partir de 0,5 g de bromo-9 éthyl-10 anthracène (4d), 0,25 g de CN Cu, et 0,8 cm^3 de pyridine, on obtient 0,32 g de nitrile VI (Rdt: 80%), F_{inst} 139-140° F 135 (4b,4d).

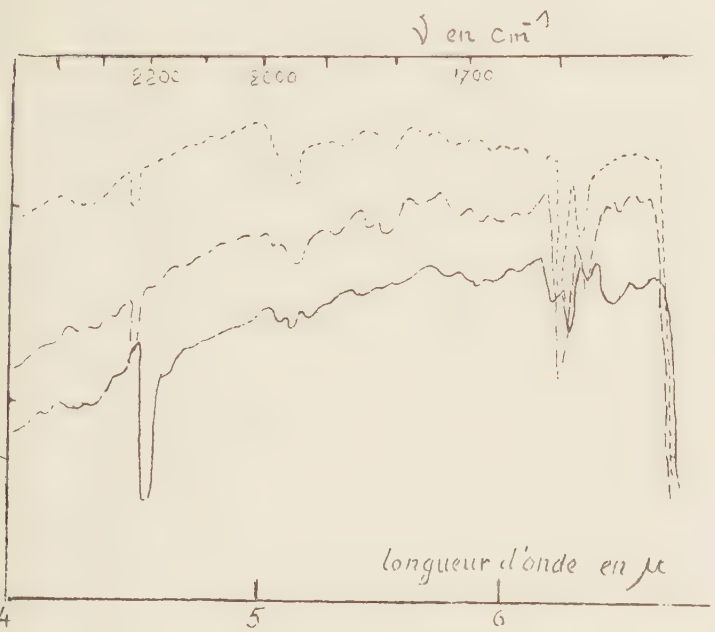
Le même nitrile est obtenu par réaction de C_2H_5 Mg Br sur le dicyanoanthracène Ia:- Le magnésien préparé à partir de 0,2 g de Mg, 2 cm^3 de bromure d'éthyle et 10 cm^3 d'éther est refroidi à - 15°, puis ajouté à une solution, refroidie à la même température, de 0,1 g de dinitrile, Ia, dans 150cm^3 de tétrahydrofuranne. On observe une vive luminescence verte, fugace, faisant place à une coloration verte qui dis-

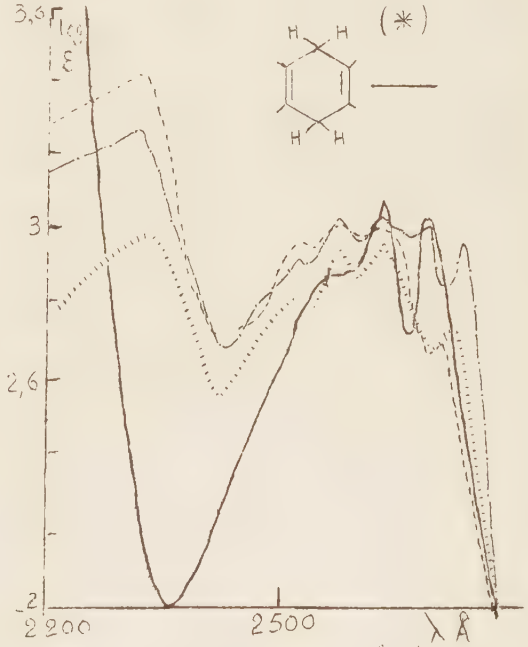
....

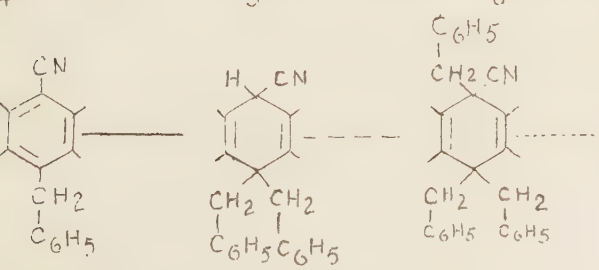
paraît en 10 mn. On hydrolyse la solution fluorescente après 1 h.30 et on extrait à l'éther. Le traitement habituel conduit à 70 mg (70%) de cyano-9 éthyl-10 anthracène,VI,que l'on a identifié

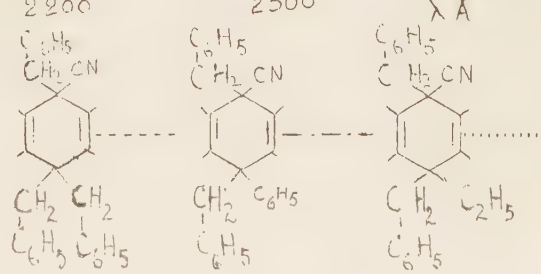
Cyano-9 benzyl-10 anthracène, III, $C_{22}H_{15}N$, (4a, 4d).-

A partir de 0,5 g de bromo-9 benzyl-10 anthracène (4d), 0,5 g de CN Cu, et, 1 cm3 de pyridine, on isole 0,48 g (Rdt 90%) de nitrile qui, après recristallisation dans l'éthanol, présente un dimorphisme: F_{inst} 161-162°, resolidification et seconde fusion à 169-170° [F 166° (4a, 4d)] .
Spectre infrarouge: ν (C≡ N aromatique): 2200 cm-1, très nette (nujol).









d'après R.A. FRIEDEL et M. ORCHIN, Ultra-Violet Spectra of Aromatic Compounds, Wiley, New York, 1951.

Cyano-9 dibenzyl-10,10 dihydro-9,10 anthracène, II, $C_{29} H_{23} N$.-

On obtient ce composé par action du chlorurede benzyl-magnesium, exempt de chlorure de benzyle, sur le dicyano-9,10 anthracène, Ia, le cyano-9 benzyl-10 anthracène,III, où le cyano-9 méthoxy-10 anthracène,Ib (6).

- Le dicyano-9,10 anthracène (0,46 g) est mis en suspension dans 4 cm^3 d'éther. On ajoute une solution de magnésien, préparé à partir de 2 cm^3 de chlorure de benzyle, 2 g de Mg (soit 2 atomes de Mg par mol. d'halogènure) et 10 cm^3 d'éther, ce magnésien aymt été maintenu à ébullition durant 1 h 30 après échauffement spontané. Une réaction immédiate se manifeste par une coloration brune, qui s'atténue pour devenir marron après 1 h.d'ébullition. On hydrolyse sur glace et acide sulfurique dilué; on sent une forte odeur d'acide cyanhydrique. Les cristaux blancs obtenus par évaporation de la solution sont lavés à l'éther. Rdt 0,53 g (70%).

- Le cyano-9 benzyl-10 anthracène,III,(0,1 g) est dissous dans 50 cm^3 d'éther; on introduit le magnésien (maintenu au reflux pendant 1 h.15) provenant de 0,87 g de $C_6 H_5 CH_2 Cl$, 0,5g de Mg et 5 cm^3 d'éther. Le complexe marron est hydrolysé après 30 mn. On isole après lavages 0,05 g (40%) de nitrile dibenzylé, II.

- Le cyano-9 méthoxy-10 anthracène, Ib (6),(50 mg) est mis en solution dans 50 cm^3 d'éther. On le traite par le magnésien provenant de 0,5 cm^3 de $C_6 H_5 - CH_2 Cl$, 0,3 g de Mg et 2 cm^3 d'éther, préalablement porté au reflux pendant 1 h 15 mn.

....

On isole après hydrolyse 25 mg (28%) du nitrile dibenzylé.

Gros prismes incolores (éther), F_{inst} 155-160°; insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans les alcools à froid (méthanol, éthanol, n-propanol); soluble dans le n-propanol à chaud, soluble dans l'éther.

Analyse Calc.%: C = 90,35; H = 6,01; N = 6,63; H_{mob} = 0,26

Tr. C = 90,49; H = 6,25; N = 6,60; H_{mob} = 0,27.

Spectre infrarouge: ν (C≡N non conjugué): 2230 cm^{-1}, assez nette (nujol).

- L'oxydation par Cr O_3 dans l'acide acétique est très rapide avec dégagement immédiat de gaz (N_2 ou CO_2); elle conduit à des résines contenant un peu d'anthraquinone.

- Le tétracétate de plomb, à température ordinaire, pendant 12 h. laisse le nitrile II inaltéré.

- L'autoxydation en milieu alcalin a été réalisée en traitant à température ordinaire 9 mg de nitrile, II, par 0,5 cm^3 de triton B. On observe tout d'abord une coloration jaune, qui disparaît en 3 mn environ. Au bout de 3 h. les prismes incolores formés sont centrifugés et lavés à l'acide sulfurique dilué, à l'eau, puis au méthanol. On isole 6 mg (Rdt 60%) de dibenzyl-10, 10 anthrone, F_{inst} 227-228°; qui a été identifiée avec un échantillon authentique(8).

Cyano-9 benzyl-10 éthyl-10 dihydro-9,10 anthracène, VII, $C_{24}H_{21}N$.-

Le magnésien préparé à partir de 1,2 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 0,48 g de Mg (2 atomes par mole de $C_6H_5CH_2Cl$) et 10 cm^3 d'éther est maintenu, après échauffement spontané, au reflux pendant 1 h.30. On l'ajoute en décantant à 0,46 g de cyano-9 éthyl-10

anthracène,VI,dans 70 cm^3 d'éther. Il se forme un précipité grisâtre fugace et la solution devient verte. On hydrolyse rapidement sur la glace acidifiée par SO_4H_2 dilué. L'évaporation de la solution éthérée donne une huile qui cristallise peu à peu. Rdt 0,4 g (63%).

Gros prismes incolores (éther ou éthanol), F_{inst} 125-126°; très soluble dans l'éther.

Analyse Calc.%: C 89,12 H 6,54 N 4,33

Tr. : C 88,89 H 6,77 N 4,31.

Benzyl-10 éthyl-10 anthrone, VIII, $C_{23}H_{20}O$.-

Ce composé est obtenu par autoxydation en milieu alcalin du nitrile précédent, VII.

- On dissout 17 mg de ce nitrile dans 1,5 cm^3 d'une solution à 10% de potasse dans le méthanol; une coloration jaune apparaît. Après 15 h. à température ambiante, en présence d'air, la solution est devenue incolore. On dilue par de l'eau acidifiée par SO_4H_2 et on extrait à l'éther; par évaporation, puis lavages à l'éther de pétrole, on obtient 12 mg (Rdt 73%) de l'anthrone (VIII).

- Il est plus commode de ne pas isoler le nitrile VII.- Le produit brut, huileux, provenant de la réaction de $C_6H_5CH_2Mg$ Cl sur 0,24 g de cyano-9 éthyl-10 anthracène, est dissous dans 10 cm^3 d'une solution à 5% de potasse dans le méthanol. Un traitement analogue au précédent conduit à 0,15 g (Rdt 50%) d'anthrone VIII.

Gros prismes incolores (éther), Finst 115-116°; très soluble dans les solvants usuels. On peut purifier par dissolution dans l'éther, traitement au noir animal,puis évaporation.

Analyse - Calc.%: C 88,42; H 6,45;

Tr. C 88,43 H 6,23.

Cyano-9 tribenzyl-9,10,10 dihydro-9,10 anthracène, XIVa, $C_{36}H_{29}N$.-

On prépare le composé par action du chlorure de benzylmagnésium et du chlorure de benzyle sur le dicyano-9,10 anthracène, Ia, le cyano-9 méthoxy-10 anthracène, Ib, ou le cyano-9 benzyl-10 anthracène, III. Il se forme aussi en traitant par $C_6H_5CH_2Cl$ le nitrile dibenzylé, II, préalablement soumis à l'action d'un magnésien (CH_3 Mg I).

- A partir du dicyano-9,10 anthracène, Ia. A un magnésien préparé à partir de 2,53 g de $C_6H_5CH_2$ Cl, 0,48 g de Mg et 10cm^3 d'éther, on ajoute 0,23 g de dinitrile, Ia. Le mélange devient brun; on fait bouillir 30 mn, et on hydrolyse par la glace et Cl NH_4. La solution aqueuse sent fortement H C^N, qui a été caractérisé par sa transformation en bleu de Prusse. On laisse évaporer l'éther, essore les cristaux formés et lave au méthanol et à l'éther. Rdt 0,35 g (75%).

- A partir du cyano-9 méthoxy-10 anthracène, Ib, on ajoute en décantant le magnésien, préparé à partir de 60 mg Mg, 0,3cm^3 $C_6H_5CH_2Cl$ et 2 cm^3 d'éther, à une solution de 50 mg de nitrile méthoxylé, Ib, dans 25 cm^3 d'ether. On hydrolyse après 2 h et isole finalement 40 mg (42%) du nitrile tribenzylé XIVa.

- A partir du cyano-9 benzyl-10 anthracène, III, la préparation a été effectuée de deux manières: a) comme dans les cas précédents, le chlorure de benzyle se trouve dès le début en réaction. Un magnésien est préparé avec 0,4 cm^3 de $C_6H_5CH_2$ Cl,

....

80 mg de Mg et 3 cm^3 d'éther; on ajoute 40 mg de nitrile anthracénique, III, et on porte 15 mn au reflux. Le traitement habituel permet d'isoler 50 mg (78%) du nitrile tribenzylé XIVa.

b) En faisant réagir le chlorure de benzyle sur le complexe magnésien correspondant au nitrile II, c'est-à-dire obtenu avec un magnésien, exempt de chlorure de benzyle, préparé à partir de 0,87 g de $C_6H_5CH_2Cl$, 0,5 g de Mg, 3 cm^3 d'éther, et maintenu 1 h.15 mn au reflux après qu'il ait cessé de réagir spontanément. On le verse alors dans une solution éthérée (50 cm^3) de 0,1 g de cyano-9 benzyl-10 anthracène III. Le mélange devient brun, puis marron au bout de 15 mn, d'ébullition. On ajoute 0,4 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$ et chauffe pendant 1 h.15 mn; des cristaux blancs apparaissent. On extrait, après hydrolyse, le nitrile tribenzylé XIVa, par le mélange CS_2 - éther. Rdt 107 mg (75%).

- A partir du cyano-9 dibenzyl-10,10 dihydro-9,10 anthracène, II, l'iodure de méthylmagnésium, provenant de 0,7 g de CH_3 I, 0,24 g de Mg et 10 cm^3 d'éther, est maintenu au reflux pendant 1 h. On l'ajoute en pipettant à une solution de 38 mg de nitrile II, dans 25 cm^3 d'éther. On introduit 0,5 cm^3 de chlorure de benzyle et maintient au reflux pendant 5 h. L'hydrolyse par la glace et Cl NH_4, suivie d'extraction à CS_2 et à l'éther, conduit à 60 mg (65%) de nitrile tribenzylé XIVa.

Prismes incolores (xylène), F_{inst} 264-265 (déc.); très peu soluble dans l'éther et les alcools, soluble dans le tétrahydrofuranne, très soluble dans CS_2. Solutions incolores non fluorescentes.

....

Analyse Calc.%: C 90,91 H 6,15 N 2,94 $H_{mob.}$ 0

Tr. C 91,08 H 6,10 N 2,9 $H_{mob.}$ 0,05

Spectre ultraviolet.- Solution éthérée 1,59 10-4 molaire; λ_{max} Å ($\log \varepsilon_{max}$): 2330 (3,41), 2520 - 2550 (2,93), 2580 (3,05), 2645 (3,01), 2720 (2,69).

Spectre infrarouge.- ν (C≡N non conjugué): 2330 cm^{-1}, assez faible (nujol).

Scission thermique.- On chauffe, en tube scellé sous vide, pendant 1 h.à 270°, 0,2 g de nitrile tribenzylé XIVa. Le produit résultant, qui sent nettement le dibenzyle, est dissous dans le cyclohexane (200 cm^3). La solution jaune fluorescente est chromatographiée sur alumine fraichement séchée. Le cyclohexane permet d'éluer le dibenzyle (23 mg soit 30%); avec CCl_4, on recueille la fraction fluorescente, soit 90 mg (73%) de cyano-9 benzyl-10 anthracène,III,qui a été identifié.

- Action du chlorure de p-chlorobenzyle.- On a vérifié que le nitrile p-chlorobenzylé,XV ci-dessous ne provenait pas du remplacement par un p-chlorobenzyle, d'un benzyle du nitrile tribenzylé XIVa,sous l'influence de Cl_2Mg présent dans le milieu. Pour cela, une solution de I_2Mg est préparée en faisant réagir 38 mg d'iode sur du magnésium en excès dans 2 cm^3 d'éther anhydre. On ajoute cette solution à une suspension de 48 mg de nitrile tribenzylé, XIVa dans 50 cm^3 d'éther anhydre contenant 45 mg de chlorure de p-chlorobenzyle. On chauffe au reflux pendant 5 h 30 mn, puis on laisse 15 h environ à température ordinaire. Par essorage on recueille 30 mg de nitrile,XIVa, et après lavage par $S_2O_3Na_2$ et évaporation de l'éther, on obtient 13 mg du même corps, soit en tout

43 mg (90%) de nitrile initial, XIVa.

Cyano-9(chloro-4' benzyl)-9 dibenzyl-10,10 dihydro-9,10 anthracène,XV, $C_{36}H_{28}NCl$.

On prépare un magnésien à partir de 2,3 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 1 g de Mg (2 atomes par mole de $C_6H_5CH_2Cl$) et 7 cm^3 d'éther. Lorsqu'il cesse de réagir on le maintient à l'ébullition pendant 1 h 15 mn, puis l'ajoute à température ordinaire à une suspension de 0,23 g de dinitrile, Ia, dans 4 cm^3 d'éther et fait bouillir pendant 30 mn. On introduit 0,5 g de chlorure de p-chlorobenzyle en solution dans 2 cm^3 d'éther et on maintient au reflux durant 1 h. L'excès de magnésien est hydrolysé par la glace et SO_4H_2 dilué, puis on extrait les cristaux incolores formés par un mélange CS_2-éther. Après distillation on lave à l'éther les cristaux obtenus; Rdt 0, 29 g (58%).

Prismes blancs (CS_2), F_{inst} 279-280° (déc)(bloc d'or); très peu soluble dans l'éther. A la fusion ce corps présente une odeur de dibenzyle; on n'a procédé à aucune caractérisation.

Analyse Calc.%: C 84,76; H 5,53 N 2,75 Cl 6,95

Tr. C 84,65 H 5,45 N 3,02 Cl 6,84.

Cyano-9 dibenzyl-9,10 éthyl-10 dihydro-9,10 anthracène. XIVb, $C_{31}H_{27}N$.-

Un magnésien préparé avec 0,5 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 95 mg de Mg et 2 cm^3 d'éther sont ajoutés à une solution de 50 mg de cyano-9 éthyl-10 anthracène,VI, dans 15 cm^3 d'éther; une coloration verte apparaît. On chauffe au reflux pendant

10 mn puis on hydrolyse par la glace et SO_4H_2. La distillation de l'éther donne une huile, qui laisse précipiter des cristaux par addition d'éther de pétrole. Après lavages par un mélange 1-1 d'éther et d'éther de pétrole, on recueille 42 mg (48%) du nitrile XIVb.

Prismes incolores (éther ou n-propanol) F_{inst} 213-214°; peu soluble dans les solvants usuels, soluble dans CS_2; solutions incolores non fluorescentes.

Analyse Calc.%: C 90,03 H 6,58 N 3,39

Tr. C 89,93 H 6,44 N 3,58.

Spectre ultraviolet.- Solution éthérée 3,46 10^{-4} molaire; λ max Å (log ε max) : 2340 (2,99), 2530 (2,82), 2580(2,94), 2650 (2,16), 2740 (2,74).

Scission thermique.- On chauffe en tube scellé sous vide, pendant 30 mn à 275°, 17 mg de nitrile XIVb. Le produit obtenu, à odeur de dibenzyle, est lavé à l'éther de pétrole et à l'éther. On isole 5,5 mg (58%) de cyano-9 éthyl-10 anthracène, VI, qui a été identifié.

Cyano-9 dibenzyl-9,10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène, XIVc, $C_{35}H_{27}N$.-

En l'absence de chlorure de benzyle la réaction de $C_6H_5CH_2MgCl$ sur le cyano-9 phényl-10 anthracène, XIII (6), dans des conditions semblables à celle employées avec les nitriles éthylé VI, et benzylé, III conduit à un mélange mal défini, contenant une proportion importante de substances amorphes dont on a pu isoler, parfois, avec un faible rendement (5,10%), un composé blanc, F_{inst} 220-222°, présentant une coloration jaune

avec le triton B.

Un magnésien, préparé à partir de 85 mg de Mg, 450 mg de $C_6H_5CH_2MgCl$ et 2 cm^3 d'éther, est ajouté, en décantant, à une solution de 100 mg de cyano-9 phényl-10 anthracène, XIII (6), dans 40 cm^3 d'éther. On observe un précipité blanc, mais la solution reste fluorescente en violet. Après 1 h 30 mn. à température ambiante, on hydrolyse l'excès de magnésien. L'évaporation de la solution, jaune pâle, fluorescente, donne des cristaux incolores mélangés à un corps incolore, amorphe, qui se forme souvent lors des préparations du chlorure de benzylmagnésium. Cette résine étant insoluble, on extrait les cristaux à CS_2. Rdt 40 mg (26%).

Prismes incolores (n-propanol), Finst 266-268° (déc.); très peu soluble dans l'éther; solutions incolores non fluorescentes.

Analyse Calc.%: C 91,07 H 5,90 N 3,03

Tr. C 91,0 H 6,0 N 3,01

Spectre ultraviolet.- Solution éthérée 2,157 10^{-4} molaire; $\lambda_{max}^{Å}$ (log ε max): 2230 (3,25) 2530-2550 (2,91), 2580(3,02), 2640 (3,07), 2710 (2,99), 2750 (2,97).

Scission thermique.- On chauffe en tube scellé sous vide, pendant 30 mn. à 280°, 12 mg de nitrile XIVc. Le produit obtenu, à odeur de dibenzyle, est lavé à l'éther de pétrole et à l'éther. On recueille 5 mg(70%)de cyano-9 phényl-10 anthracène XIII, que l'on a identifié.

.....

Tribenzyl-9,10,10 dihydro-9,10 anthranol-9 XVI (15): essai de scission thermique:

On chauffe 40 mg de ce composé, XVI, en tube scellé pendant 6 h. à 265°. Le produit obtenu, qui ne présente pas l'odeur du dibenzyle, est dissous dans l'éther; on obtient par évaporation une résine rouge que l'on n'a pas pu faire cristalliser.

Bibliographie

1 -(a) Ch. COURTOT, in V. Grignard, Traité de Chimie organique, Masson, Paris, 1937, 5, 342, 409, 456, 481;(b) F. RUNGE, Organometallverbindungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft G.m.b. H., Stuttgart, 1944, 498, 587.

2 - M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard reactions of non - metallic substances, Prentice-Hall, New-York, 1954

3 - H. WALDMANN et A. OBLATH, Berichte, 1938, 71, 366; H. WALDMANN et R. STEIGEL, ibid, 1950, 83, 167.

4 - Voir notamment: a) R. LALANDE et R. CALAS, Bull. Soc. Chim., 1956, 1545; C. R., 1956, 242, 1895; b) R. LALANDE, C. R., 1956, 242, 1798; Thèse Bordeaux, 1955; c) R. LALANDE et R. CALAS, Bull. Soc. Chim., 1957, 283; d) R. CALAS et R. LALANDE, Bull. Soc. Chim., 1959, 770.

5 - a) M. MARTYNOFF, C. R.,1956, 242, 787; Bull. Soc. Chim., 1958, 164; b) M. MARTYNOFF, C. R., 1958, 247, 220.

6 - Ch. DUFRAISSE et J. MATTLU, Bull. Soc. Chim.,(5),1947, 14, 302.

7 - G. RIO, Ann. Chim.(12), 1954, 9, 202.

8)- F. HALLGARTEN, Berichte, 1888, 21. 2508

9 - H. NORMANT, C. R., 1954, 239, 1510.

10 - a) J. MATHIEU et A. ALLAIS, Principes de synthèse organique (Collection L. VELLUZ), Masson, Paris, 1957; b) J. MATHIEU et J. VALLS, Bull. Soc. Chim., 1957, 1509.

11 - E. P. KOHLER, Amer.chem. J. , 1906, 35, 386.

.....

12 - S. J. CRISTOL, W. HARASCH et C. H. TIEMAN, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 583.

13 - A. F. BICKEL et E. C. KOOYMAN, Rec. trav.chim. P.B., 1952, 71, 1137.

14 - a) W. A. WATERS, The chemistry of free radicals, Clarendon Press, Oxford, 2e-édition, 1948, 146; b) R.O.C. NORMAN et W. A. WATERS, J. chem. Soc., 1957, 950.

15 - E. de BARRY BARNETT, et J. W. COOK, J. chem. Soc., 1928,566.

16 - Mme- P. RAMART-LUCAS, C. R., 1912, 155, 39.

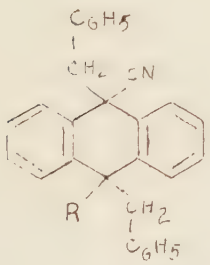
17 - Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, Bull. Soc. Chim.,(5),1947, 14 , 1042.

==========

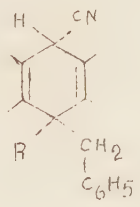
Chapitre II

LA CYANO-9 BENZYL-9 ANTHRONE-10 . REACTIONSD'AROMATISATION DE BENZYL-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRANOLS-10.

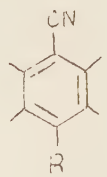
Nous venons de décrire des nitriles dihydroanthracéniques trisubstitués, I(a,b,c),obtenus à partir de nitriles anthracéniques substitués en 10, par action du chlorure de benzylmagnésium et du chlorure de benzyle. Les structures de ces nitriles ont été démontrées, notamment, par l'obtention de l'un d'eux, le dérivé tribenzylé, Ic, en deux étapes à partir du nitrile monobenzylé, IIIc: addition 1,6 de $C_6H_5CH_2MgCl$, puis alcoylation par $C_6H_5CH_2Cl$ de l'intermédiaire dibenzylé IIc.



I { a : R = C_6H_5 ; b : R = C_2H_5 ; c : R = $CH_2C_6H_5$



II { a : R = C_6H_5 ; b : R = C_2H_5 ; c : R = $CH_2C_6H_5$

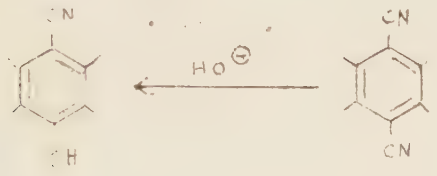


III { a : R = C_6H_5 ; b : R = C_2H_5 ; c : R = $CH_2C_6H_5$; d : R = H

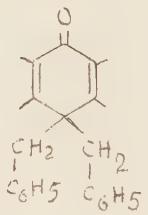
On a cherché d'autres preuves de structures. Tout d'abord, le nitrile phénylé et dibenzylé Ia,pour lequel on n'a pas pu isoler l'intermédiaire monobenzylé IIa, a été préparé par une série de quatre réactions, en utilisant comme matière

.....

première le cyano-9 anthranol-10, IV(1). Ensuite, on a tenté d'obtenir le nitrile tribenzylé,Ic, en partant d'une substance non cyanée, la dibenzyl-9,9 anthrone-10,VI. Toutefois, l'introduction ultérieure de la fonction nitrile n'a pas été réalisée; on a observé des réactions de migration de groupes benzyle, et étudié, à cette occasion, d'autres réactions comportant des éliminations d'alcool benzylique.



IV V

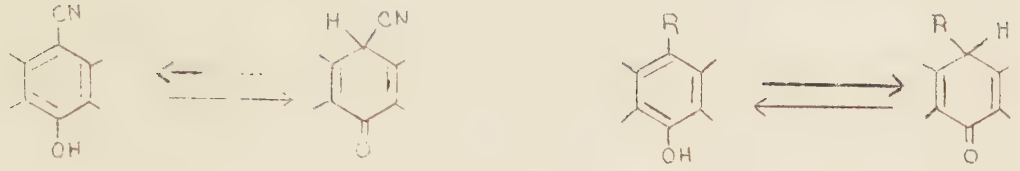


VI

1) En premier lieu, nous nous sommes préoccupés de déterminer sous quelle forme tautomère existait le produit décrit par Ch. Dufraisse et J. Mathieu(1) comme cyano-9 anthranol-10, IV, ou cyano-9 anthrone-10, VII, et que l'on a utilisé pour la préparation du cyano-9 dibenzyl-9,10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène,Ia. Ce corps provenait de remplacement nucléophile d'un cyano, du dicyano-9,10 anthracène,V,par un hydroxyle, sous l'influence de la potasse éthanolique(1). Le rendement était faible (10%);nous l'avons amélioré (jusqu'à 60%) en utilisant comme base l'hydroxyde de tétraéthylammonium.

En général, la forme anthronique,IX, est favorisée par rapport à la forme anthranolique,VIII.

.....



IV VII VIII IX

Ce n'est pas le cas du cyano-9 anthranol-10, que ce soit à l'état solide, ou en solution. En effet, d'une part, le spectre infrarouge de ce corps à l'état solide présente une bande très nette vers 3300 cm^{-1}, due aux hydroxyles associés, et une également nette vers 2200 cm^{-1} correspondant à une fonction nitrile aromatique; les spectres des nitriles dihydroanthracéniques, tels que Ic et IIc, ont des bandes p[illegible] nettes vers 2230 cm^{-1}. On note vers 1653 cm^{-1} l'absence totale de bande correspondant à un carbonyle anthronique(2)(fig. 1).

D'autre part, en solution, bien que les deux formes tautomères puissent se trouver en équilibre, la forme hydroxylée semble privilégiée pour les raisons suivantes .Les solutions en solvants organiques neutres sont jaunes et douées d'une intense fluorescence verte. Le spectre ultraviolet est de type anthracénique, avec des intensités d'absorption comparables à celles du cyano-9 anthracène, IIId. Des bandes supplémentaires apparaissent (fig. 2), si l'on remplace un solvant non polaire (benzène) par des solvants de plus en plus polaires (éthanol, soude aqueuse). Enfin, le spectre infrarouge d'une solution tétrahydrofurannique ne présente

.....

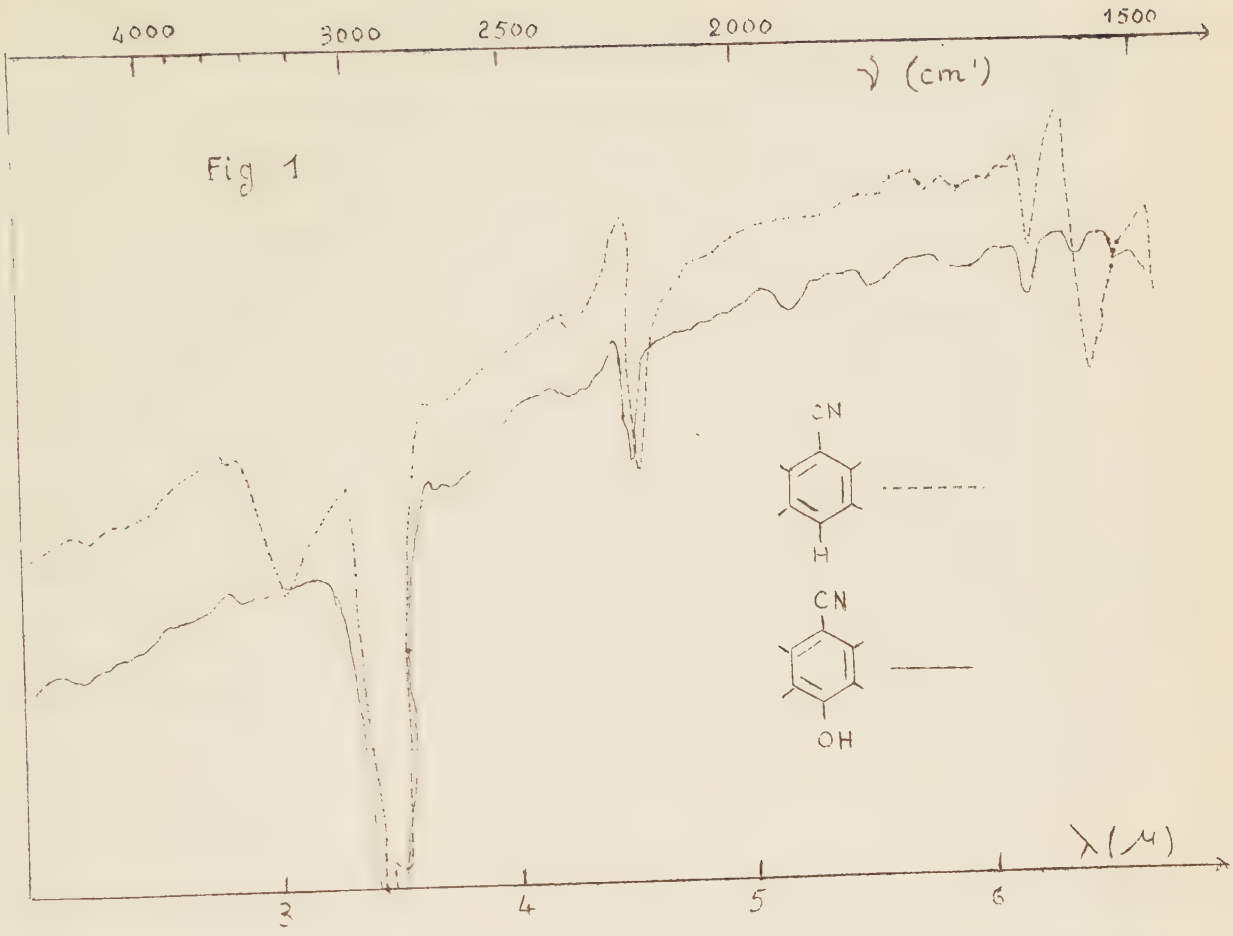

4000
3000
2500
2000
1500
ν (cm⁻¹)
CN
H
CN
OH
λ(μ)
3
4
5
6

Fig 1

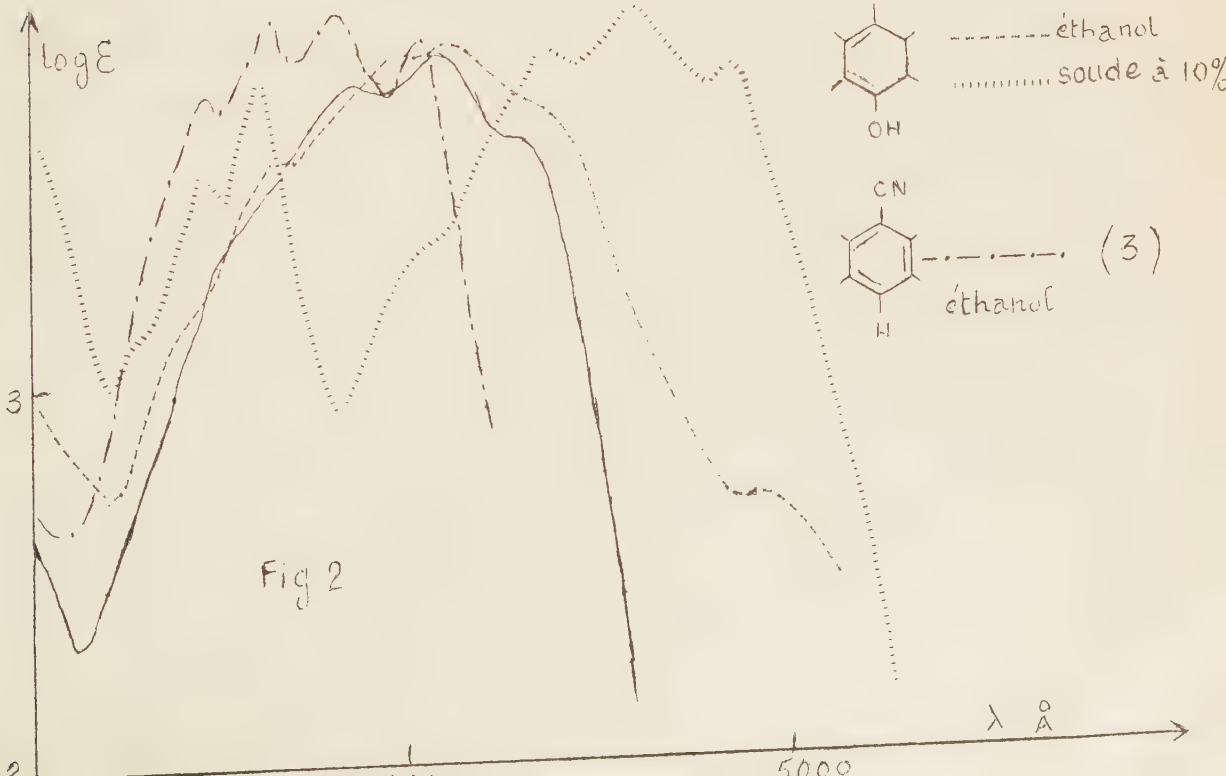

logε
3
2
CN
OH
benzène
éthanol
soude à 10%
CN
H
(3)
éthanol
λ Å
5000

Fig 2

pas de bande anthronique.

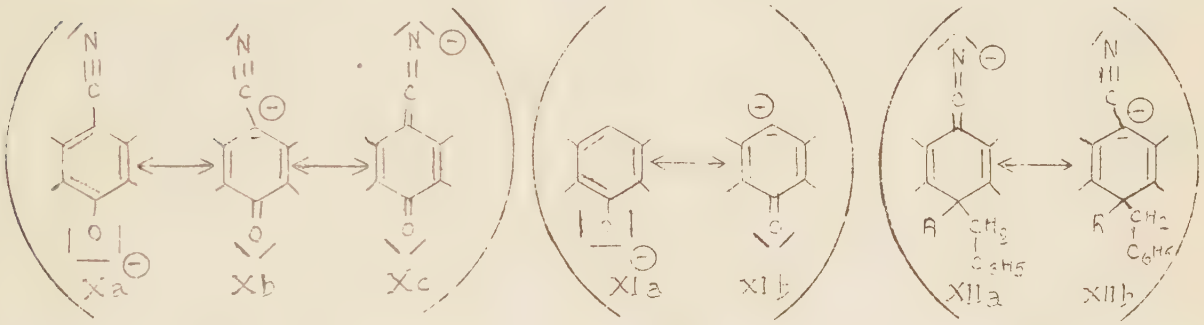
La structure hydroxylée du cyano-9 anthranol-10,IV, est en accord avec son caractère acide. Comme l'anthranol simple,VIII (R=H),et contrairement à l'anthrone,IX (R=H), il est soluble dans les alcalis aqueux dilués froids. Il est même légèrement soluble dans le bicarbonate, ce qui correspond à une augmentation d'acidité comparable à celle qu'on observe en passant du phénol (pKa 9,99) au p-cyanophénol (pKa 7,95)(3a). Il est vrai que pour la forme cyano-9 anthrone-10,VII, l'hydrogène en α du CN présenterait un certain caractère acide; on peut noter, cependant, que le cyano-9 dibenzyl-10,10 dihydro-9,10 anthracène,IIc,qui possède lui aussi un hydrogène en α d'un cyano, n'est pas soluble dans les alcalis aqueux froids.

Cette plus grande stabilité de la forme anthranolique, par rapport à la forme anthronique,peu courante pour un dérivé mésohydroxylé est due sans doute à la résonance du groupement cyano avec le noyau anthracénique. On peut en déduire que l'accroissement de l'énergie de résonance par introduction d'une fonction nitrile est supérieure à la diminution provoquée par l'isomérisation de l'anthrone en anthranol (environ 1 K-cal) (3b).

C'est également à la résonance que l'ion cyananthranolate, X, doit sa remarquable stabilité à l'autoxydation en milieu alcalin. Cette dernière, qui conduit finalement à l'anthraquinone, est en effet beaucoup plus lente que celle

.....

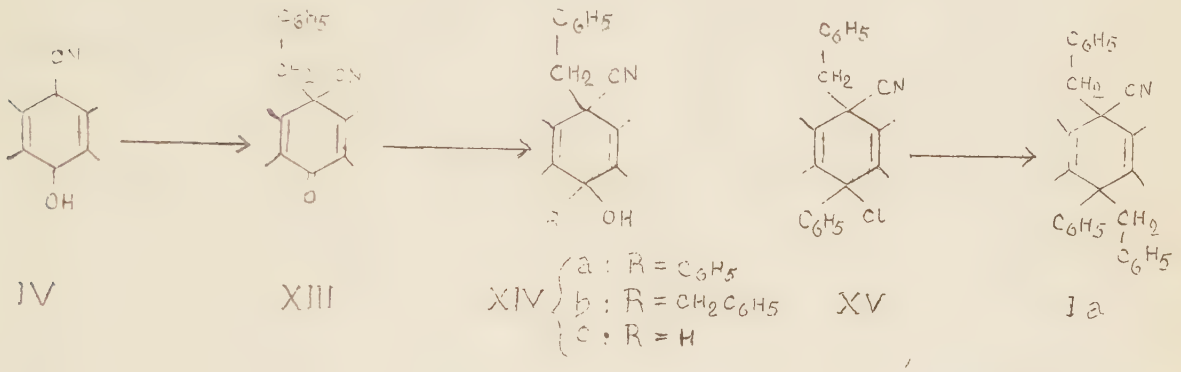
des anthrones, de type IX, et que celle des nitriles disubstitués II. Dans ces derniers cas les formules "carbéniate -9," XIb et XIIb, qui sont sans doute les formes autoxydables, ont vraisemblablement des poids plus importants que la formule correspondante, Xb, de l'ion cyananthranolate, X, dont la charge est située, de préférence, aux extrémités du système résonant, Xa et Xc.



2) La première étape de la préparation du nitrile phénylé et dibenzylé, Ia, consiste à obtenir la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10, XIII, à partir du cyano-9 anthranol-10, IV, par une réaction de C-benzylation. On sait que les C-alcoylations des anthrones en milieu alcalin sont favorisées par l'emploi d'halogénures d'alcoyles, les O-alcoylations étant plutôt effectuées avec des sulfates d'alcoyles. Dans des conditions expérimentales bien précises, en utilisant le bromure de benzyle, et le diméthylformamide comme solvant du cyananthranolate de sodium, le rendement est de 90%. Ce rendement élevé est favorisé par la faible autoxydabilité du cyananthranolate. On constate aussi que la C-benzylation est très fortement prépondérante, les petites quantités de dérivé O-benzylé, d'ail-

.....

leurs non isolé, pouvant être éliminées par une hydrolyse acide, beaucoup plus facile que celle de l'éther méthylique du cyananthranol(1). D'autres alcoylations d'anthrones sont nettement moins sélectives (par exemple: 4). Il est vraisemblable que le diméthylformamide favorise la C-alcoylation.



La cyano-9 benzyl-9 anthrone-10,XIII,possède déjà deux substituants en place. Le troisième substituant, le phényle, est introduit par grignardage, qui fournit le dihydroanthranol XIVa. L'introduction d'un benzyle ou d'un éthyle aurait pu conduire ultérieurement aux nitriles Ib ou Ic. Le phényle a été choisi car, contrairement aux deux alcoyles, il ne peut intervenir dans la réaction suivante effectuée sur le carbinol correspondant, XIVa. De plus, on a constaté que la phénylation donne avec un bon rendement (90%) un seul des deux stéréoisomères possibles, alors que la benzylation par $C_6H_5CH_2MgCl$ se fait avec une sélectivité moins grande, le rendement en dihydroanthranol XIVb ne dépassant pas 40%.

.....

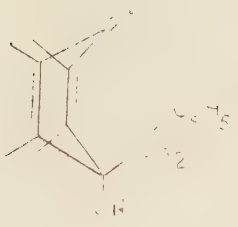
On obtient ensuite le dérivé chloré XV, à partir du carbinol XIVa, au moyen du chlorure d'acétyle dans le chloroforme(6). Là aussi, un seul chlorure a été isolé. Enfin, en traitant celui-ci par le magnésien du chlorure de benzyle, on a isolé le nitrile dibenzylé et phénylé,Ia, qui a été identifié avec le composé obtenu à partir du cyano-9 phényl-10 anthracène,IIIa.

Ainsi, chacune des trois réactions précédentes ne fournit qu'un seul des deux stéréoisomères prévisibles.

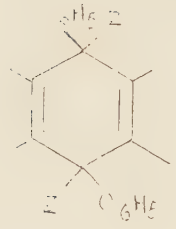
Pour la première, il est possible que la stéréosélectivité que l'on observe soit due à une réaction du magnésien sur le carbonyle, préférentiellement du côté convexe de la molécule anthronique, si l'on suppose que celle-ci présente la conformation XVI, dans laquelle le cyano, moins encombrant, est linéaire(5a,5b).

Pour la deuxième et la troisième on ignore si elles comportent ou non rétention de configuration. En effet, d'une part la chloruration par le chlorure d'acétyle, de chacun des deux diquinols stéréoisomères XVIIa, correspondant au diphényl 9,10 anthracène, fournit un seul dichlorure XVIIb (6). D'autre part, les réactions de condensations $RMgX + X'R' \longrightarrow R\text{-}R'$ se font, suivant les cas, avec ou sans rétention(7).

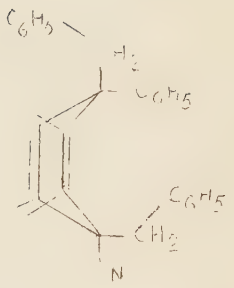
.....



XVI



XVII (a: Z = OH ; b: Z = Cl)



XVIII

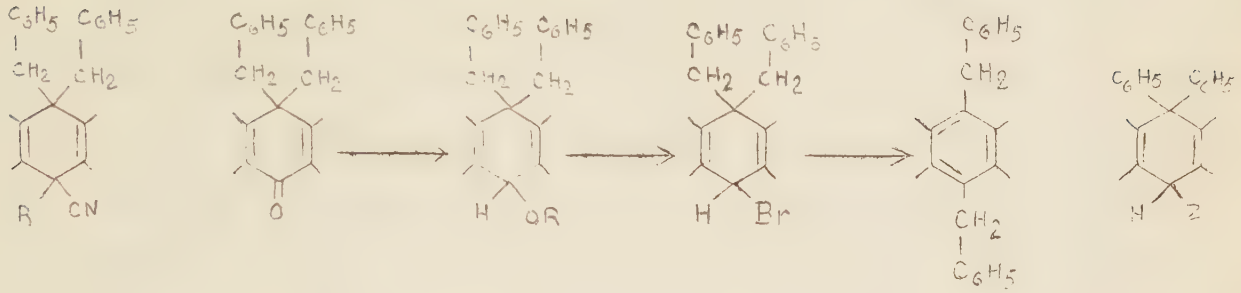
La formation du même composé, Ia, par deux séries de réactions différentes doit être, à notre avis, attribuée à une configuration privilégiée plutôt qu'à la stéréosélectivité des réactions. L'examen des modèles S A S M semble indiquer, que la configuration présentant le moins de gêne stérique est celle qui possède les deux benzyles en trans, plus précisément dans la conformation XVIII, avec le cyano linéaire.

3) Une tentative de préparation du nitrile tribenzylé, Ic, a été effectué sans succès, à partir de la dibenzyl-9,9 anthrone-10, VI, qui présente déjà deux restes benzyle géminés.

La réduction de cette anthrone en dihydro anthranol XIXa a été réalisée à l'aide de AlH_4Li.

Avec l'amalgame d'aluminium on peut aussi obtenir ce carbinol XIXa, ou son éther éthylique, XIXb, suivant que l'on opére dans un mélange benzène-éthanol(4), ou dans

l'éthanol seul, comme nous l'avons constaté.



IIc : R = H
Ic : R = $CH_2C_6H_5$

VI

XIX { a : R = H
b : R = C_2H_5

XX

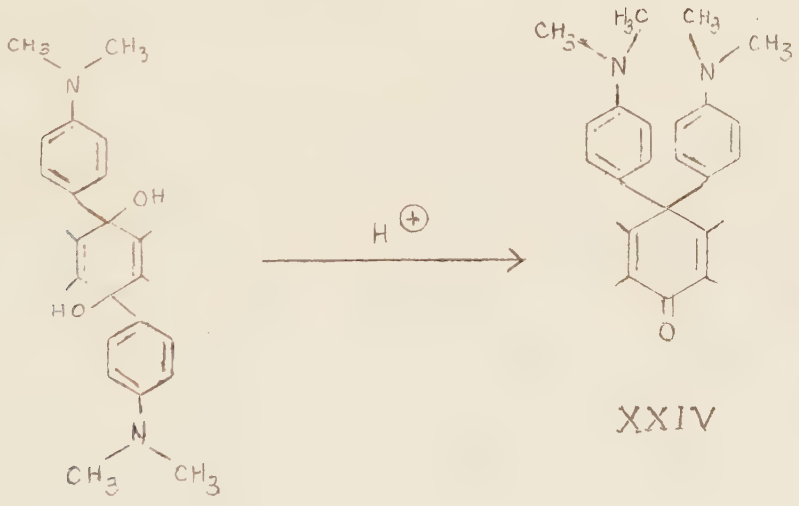
XXI

XXII { a : Z = OH
b : Z = Br

L'acide bromhydrique transforme aisément ces deux composés en bromure XX. Les essais de cyanuration de ce dérivé bromé, qui auraient pu conduire au nitrile IIc, ont échoué. En milieu hydroacétonique, avec le cyanure de potassium, il y a surtout hydrolyse, redonnant le dihydroanthranol XIXa. Toutefois, on isole de petites quantités de dibenzyl-9,9 anthrone-10, VI, provenant sans doute d'une cyanuration partielle, suivie d'une autoxydation du nitrile IIc en ce milieu alcalin. En milieu anhydre, le cyanure cuivreux, avec ou sans pyridine, provoque une réaction totalement différente; il y a élimination de BrH, avec migration d'un benzyle, et on isole uniquement du dibenzyl-9,10 anthracène, XXI. Le carbinol secondaire XIXa correspondant à ce bromure, traité par un acide, subit également une réaction d'élimination conduisant au même hydrocarbure, XXI.

Le carbinol diphénylé XXIIa(8),analogue au précédent, et son éther bromhydrique XXIIb(8) ne présentent pas, par contre, de réactions semblables: il ne se forme pas de diphényl-9,10 anthracène.

Les migrations précédentes de benzyle peuvent être considérées comme apparentées à la transposition rétropinacolique. A notre connaissance, on n'en connaît pas de semblable en série dihydroanthracénique. Seule, une réaction de transposition mais,celle-ci, de type pinacolique a été mise en évidence avec un diquinol bis(diméthylaminophénylé)en 9,10,XXIII, que les acides transforment en bis(diméthylaminophényl)-9,9 anthrone-10,XXIV,(9).

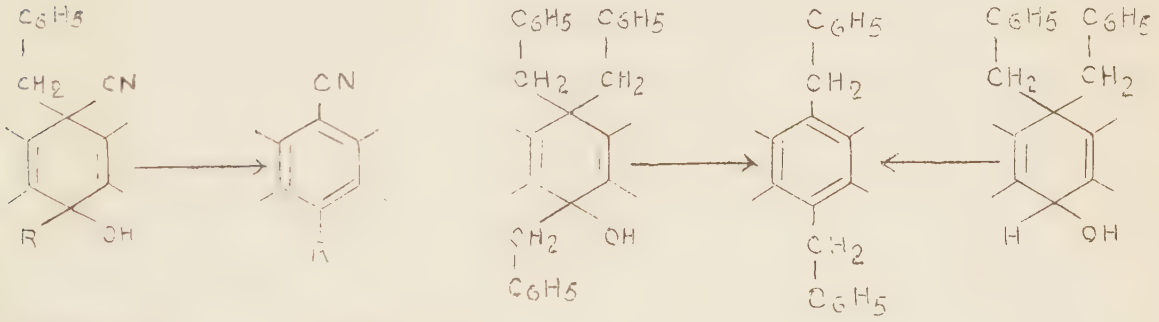


XXIII XXIV

Il semble donc que la présence des groupements benzyle favorise les réactions de transposition. Des dihydroanthranols ne possédant qu'un seul benzyle, le deuxième étant remplacé par un cyano, ont été obtenus à partir de la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10,XIII; nous les avons soumis à l'action des acides. Le dihydroanthranol secondaire XIVc,

.....

provient de la réduction de l'anthrone précédente,XIII, par BH_4K. Ce corps se comporte d'une manière totalement différente de celle du carbinol dibenzylé XIXa: on n'observe pas de transposition, mais une élimination transannulaire d'alcool benzylique conduisant uniquement au cyano-9 anthracène,IIId. Les deux dihydroanthranols tertiaires XIVa et XIVb obtenus par grignardage de la cyanobenzylanthrone XIII, subissent la même aromatisation par élimination d'alcool benzylique. Un exemple d'élimination semblable avait déjà été décrit: le tribenzyl-9,10,10 dihydro-9,10 anthranol,XXV, est transformé par les acides en dibenzyl-9,10 anthracène,XXI(10).



XIV { a: R = C_6H_5 ; b: R = $CH_2C_6H_5$; c: R = H } III { a: R = C_6H_5 ; c: R = $CH_2C_6H_5$; d: R = H } XXV XXI XIXa

Ainsi les réactions de transposition ou d'élimination ont lieu de préférence avec des dérivés benzylés. On savait que, dans les transpositions pinacoliques, le benzyle migrait de préférence au phényle (11 p 277). La réaction d'élimination transannulaire d'alcool benzylique semble particulière à ces dérivés dihydroanthracéniques.

Dans le cas des deux carbinols tertiaires XIVa et XIVb, elle est moins inattendue qu'une réaction de transposition, laquelle était bien peu vraisemblable . Par contre, on peut noter la différence remarquable de comportement entre les deux carbinols secondaires XIXa et XIVc. L'un ,XIXa, dibenzylé réagit uniquement par transposition, l'autre,XIVc,cyané et benzylé, uniquement par élimination d'alcool benzylique. Ces deux types de réactions ont deux causes principales: la grande tendance à l'aromatisation du noyau méso et la résonance bien connue du carbo-cation benzyle (11,p 272);cette résonance, en stabilisant ce dernier, favorise sans doute,suivant le cas, la transposition ou l'élimination.

Partie expérimentale.

Cyano-9 anthranol-10, IV, $C_{15}H_{19}ON$ -

- Ce corps a été obtenu par Dufraisse et Mathieu(1) en faisant réagir la soude éthanolique sur le dicyano-9,10 anthracène,V. Le rendement est notablement augmenté (de 10 à 60%) lorsqu'on emploie l'hydroxyde de tétraéthylammonium. On met en suspension 3 g de dinitrile V, dans 120 cm^3 de dioxane et on ajoute 20 cm^3 d'une solution aqueuse de $(C_2H_5)_4NOH$ à 25%. On chauffe au reflux pendant 1 h.30 mn.,il y a homogénéisation, la solution devient noire et la fluorescence passe du bleu au vert. Par refroidissement il cristallise de l'anthracène-dicarbonamide-9,10(1)provenant de l'hydrolyse normale du dinitrile. On dilue par de l'eau, on filtre le précipité de diamide, qui est lavé à la soude diluée puis à l'eau pour extraire totalement le cyanoanthranol. Les solutions aqueuses sont acidifiées et extraites deux fois par l'éther (en tout 600 cm^3); une faible quantité d'insoluble (diamide) est filtrée, le rendement global en diamide est de 0,9 g (26%). Le cyananthranol est recueilli après distillation des solutions éthérées; il est lavé à l'éther de pétrole et à l'éther. Rdt: 1,8 g (62%), F_{inst} 289-290° (bloc d'or) F_{inst} 294-295° (1) .

- Un essai de synthèse du cyano-9 anthranol-10,IV, à partir de la bromo-9 anthrone(12),IX (R=H), a été négatif. A une solution de 100 mg de bromo-9 anthrone,IX (R=H),dans 25 cm^3 d'acétone, on ajoute une solution de 100 mg de NaCN dans 1 cm^3 d'eau. Le mélange devient orangé puis brun.

Après 9 jours à température ordinaire, on sépare les cristaux formés. Ceux-ci, Finst 372-377°, sont exempts d'halogène (test de Beilstein); leur solution dans $C_2H_2Cl_4$ présente une coloration verte à chaud. Il s'agit vraisemblablement du dianthronylidène-10,10' [F > 300 (13a,13b)], provenant de l'élimination de deux moles de BrH entre deux moles de bromanthrone. Rdt 40 mg (56%). Les liqueurs-mères, extraites à l'éther, ont fourni une faible quantité d'un produit, Finst 270-272°, non identifié. L'étude de cette réaction n'a pas été poursuivie.

Spectre ultraviolet.- Solution benzénique 2,78.10^{-4} molaire; λ max (log ε max): 3700 (3,57), 3910 (3,79), 4090 (3,85), 4250 4310 (3,64);

Solution éthanolique: 1,34.10^{-4} molaire;

λ max (log ε max): 2620 (4,83), 2750 (4,57), 3640 (3,59), 3980 (3,87), 4160 (3,89) 4400 (3,67), 5000 (2,64);

Solution dans NaOH aqueux à 10%, 2,08.10^{-4} molaire;

λ max (log ε max): 2700 (4,70), 3430 (3,56), 3600 (3,82), 4375 (3,86), 4600 (3,98), 4875 (3,80).

Spectre infrarouge.- ν (C≡N aromatique): 2200 cm^{-1}, très nette; ν (OH associées) 3300 cm^{-1} (nujol).

Action de l'aluminohydrure de lithium sur le dicyano-9,10 anthracène, V.

Cette réaction ne donne aucun produit normal de réduction. Le rôle important de l'oxygène a été mis en évidence par la réaction sous vide, qui régénère le dinitrile V.

.....

a) En présence d'air:

- Réaction conduite normalement. - On dissout 50 mg de dinitrile,V, dans 60 cm^3 de tétrahydrofuranne conservé sur sodium, et ajoute 0,5 g environ de AlH_4Li . On observe successivement les colorations suivantes: rose très fugace,brune et orangée. On hydrolyse après 1 h. de contact en traitant, soit par SO_4H_2 dilué glacé, soit en détruisant au préalable l'excès de AlH_4Li par le méthanol. Les rendements en cyano-9 anthranol-10,IV,oscillent entre 16 mg (30%) et 26 mg(55%) Dans la fraction neutre on isole de l'anthracène et dans certains cas du dinitrile V initial.

- Addition de méthylate de sodium avant hydrolyse. On a supposé que ce réactif pouvait conduire à l'éther méthylique du cyananthranol(1). On dissout 150 mg de dinitrile,V, dans 300 cm^3 de tétrahydrofuranne, et on ajoute environ 500 mg de AlH_4Li. Après 1 h. de contact à température ordinaire, le méthylate de sodium provenant de 0,5 g de Na et 3 cm^3 de CH_3OH est additionné au mélange réactionnel; une intense coloration verte apparaît. On hydrolyse,puis élimine une très faible quantité de cyananthranol; la fraction neutre livre 87 mg (67%) de cyano-9 anthracène,IIId,(14) qui a été identifié.

b) Réaction sous vide.- On opère dans un appareil qui permet aussi l'hydrolyse acide à l'abri de l'oxygène. Le traitement de 50 mg de dinitrile,V,par 300 mg environ de AlH_4Li,conduit à 3 mg (6%)du cyanoanthranol,IV,et 26 mg (52%) de dinitrile initial,V.

.....

Cyano-9 benzyl-9 anthrone-10, XIII, $C_{22}H_{15}ON$.-

Ce composé a été obtenu dans les meilleures conditions par alcoylation du sel de sodium du cyananthranol, au moyen du bromure de benzyle. A 220 mg de cyananthranol, IV, on ajoute 4,2 cm^3 de soude méthanolique à 1% (0,25 N), soit un peu plus que la quantité théorique (4 cm^3). La solution orangé rouge à fluorescence verte est évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu rougeâtre est additionné de benzène anhydre que l'on chasse pour éliminer totalement le méthanol et l'eau. Le sel de sodium, bien sec, est mis en solution dans 5 cm^3 de diméthylformamide, et on ajoute 0,5 cm^3 de $C_6H_5CH_2Br$. On chauffe 15 mn. au bain d'huile à 135°; la solution devient jaune clair. On vérifie que la réaction est terminée en ajoutant quelques gouttes de soude méthanolique: il n'apparaît plus de coloration orangée, ou bien elle est très fugace. On traite par l'eau et extrait à l'éther; les traces de cyananthranol qui peuvent rester sont éliminées par la soude aqueuse à 10%. Après distillation le résidu contient une petite quantité d'un composé jaune, vraisemblablement l'éther benzylique du cyananthranol. On le traite par 5 cm^3 d'une solution à 20% de BrH dans CH_3CO_2H pendant 1 h. à température ambiante. On dilue par l'eau, extrait à l'éther, et le cyananthranol régénéré est éliminé par lavages à la soude diluée. La masse cristalline obtenue par distillation de l'éther est lavée au mélange 1-1 d'éther et d'éther de pétrole. Rdt. 277 mg (90%).

.....

Prismes incolores (éthanol);soluble dans le n-propanol, très soluble dans l'éther; dimorphe:Finst 141-142°,resolidification,puis seconde fusion à 148-150°.

Analyse. Calc.% C 85,41 H 4,89 N 4,53

Tr.% C 85,16 H 4,99 N 4,53.

Spectre ultraviolet.- Solutions éthérées 9,51 10^{-5} molaire; λ max Å (log ε max): 2125 (4,35), 2640 (4,15), 3000 (3,47).

Cyano-9 benzyl-9 dihydro-9,10 anthranol-10,XIVc, $C_{22}H_{27}ON$.-

Une solution de 150 mg de l'anthrone précédente,XIII, dans 15 cm^3 de méthanol, est traitée par 500 mg de BH_4K pendant 15 h. environ. On dilue par de l'eau et extrait deux fois à l'éther. L'addition d'une goutte de méthanol fait cristalliser l'huile obtenue par évaporation. On lave au méthanol aqueux à 80%. Rdt. 110 mg (73%).

Prismes incolores, Finst 118-120°; très soluble à froid dans l'éther et le benzène, assez peu soluble à froid dans le méthanol, plus soluble à chaud.

Analyse Calc.% C 84,85 H 5,50 N 4,50

Tr.% C 85,07 H 5,80 N 4,36.

Scission acide.- On dissout 25 mg du dihydroanthranol,XIVc, dans 10 gouttes de dioxane; l'addition de 2 gouttes de SO_4H_2 provoque la formation d'un précipité qui se redissout dans 20 gouttes supplémentaires de dioxane. Après 24 h. à température ambiante, on dilue par l'eau et extrait à l'éther. On recueille 18 mg de cyano-9 anthracène,IIId(14)(62%),qui a été identifié.

.....

Cyano-9 dibenzyl-9,10 dihydro-9,10 anthranol-10, XIVb, $C_{29}H_{23}ON$.-

On ajoute en décantant le magnésien, préparé à partir de 0,4 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 0,1 g de Mg et 10 cm^3 d'éther, à une solution de 0,2 g de cyano benzylanthrone, XIII, dans 50 cm^3 d'éther. Un précipité jaune se forme immédiatement. On abandonne à température ambiante pendant 30 mn., puis on hydrolyse par la glace et $ClNH_4$. La distillation de l'éther permet d'isoler des cristaux qu'on sépare d'une huile incolore. Rdt. 102 mg (38%).

Prismes incolores (éthanol), F_{inst} 189-190°.

De la fraction huileuse, il cristallise après environ 1 mois, 10 mg d'un produit, Finst 183-184°, présentant une dépression en mélange avec le carbinol Finst 189-190°. Il s'agit sans doute d'un stéréoisomère, mais l'étude n'a pas été poursuivie.

Analyse	Calc.%	C 86,75	H 5,77	N 3,49	Hmob.0,25	
	Tr.%	C 86,55	H 5,77	N 3,59	Hmob.0,24.	

Scission acide.- On dissout 42 mg de l'anthranol, XIVb, dans 1,5 cm^3 d'acide acétique, on ajoute une solution de 4 gouttes d'acide sulfurique dans 1 cm^3 d'acide acétique et on chauffe 4 h. à 100°. On ajoute de l'eau et extrait au cyclohexane, afin de chromatographier sur alumine. Le tétrachlorure de carbone élue 16 mg d'un corps incolore, Finst 179-180° (éthanol), qui est sans doute le produit benzylidènique de déshydratation du carbinol initial, et que l'on a pas étudié. Le mélange 1-1 de trichloréthylène et de benzène élue 12 mg (38%) de cyano-9 benzyl-10 anthracène (15), IIIc qui a

été caractérisé.

Cyano-9 benzyl-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthranol-10, XIVa, $C_{28}H_{21}ON$.-

Le magnésien du bromobenzène, préparé à partir de 0,64cm^3 de C_6H_5Br, 0,23 g de Mg et 5 cm^3 d'éther, est refroidi dans la glace puis décanté dans une solution éthérée, également refroidie, de 0,4 g de cyano benzylanthrone, XIII. Un précipité se forme immédiatement On maintient pendant 1 h. à 0°, puis on hydrolyse par la glace et $ClNH_4$. On évapore la solution éthérée et les cristaux sont lavés au mélange 1-1 d'éther et d'éther de pétrole. Rdt 0,45 g (90%) ; on purifie par dissolution dans l'éther, évaporation et lavages.

Prismes incolores, Finst 209-210° ; soluble dans l'éther (0,2% environ), soluble à chaud dans le n-propanol qui le solvate.

Analyse Calc.% C 86,79 H 5,46 N 3,61 $H_{mob.}$ 0,26

T. % C 86,51 H 5,42 N 3,54 $H_{mob.}$ 0,24.

Scission acide.- A une solution de 25 mg du carbinol, XIVa, dans 0,5 cm^3 de dioxane, on ajoute une solution de 5 gouttes de SO_4H_2 dans 0,5 cm^3 de dioxane. Il apparaît une coloration jaune et une fluorescence violette. Après 24 h. de contact, à température ambiante on isole 14 mg (75%) de cyano-9 phényl-10 anthracène(1), IIIa, Finst 199-200°, identifié par le point de fusion en mélange.

Cyano-9 chloro-10 benzyl-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène, XV, $C_{28}H_{20}NCl$.-

On traite 150 mg du carbinol, XIVa, en solution dans

.....

9 cm^3 de chlorure d'acétyle. Après 4 h. de contact à température ordinaire, on évapore le solvant sous pression réduite et, trois fois de suite, on reprend par de l'éther anhydre qu'on chasse, afin d'éliminer totalement l'excès de chlorure d'acétyle. Le résidu cristallisé est lavé par un mélange d'éther de pétrole et d'éther. Rdt 144 mg (90%). On peut purifier par dissolution dans l'éther anhydre et évaporation à température ambiante.

Prismes incolores, F$_{inst}$ 196-197°.

Analyse Calc.% C 82,84 H 4,97 N 3,45 Cl 8,73

Tr.% C 83,07 H 4,94 N 3,54 Cl 8,89.

Cyano-9 phényl-10 dibenzyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène,Ia, $C_{35}H_{27}N$.-

Le magnésien préparé à partir de 0,1 cm^3 de chlorure de benzyle, 20 mg de Mg et 1 cm^3 d'éther, est décanté dans une solution du dérivé chloré précédent,XV,dans l'éther. On observe la formation d'un précipité blanc floconneux. Après 1 h. de réaction à température ambiante, on hydrolyse sur glace et $ClNH_4$; l'évaporation de l'éther, puis des lavages à l'éther de pétrole et à l'éther conduisent à 20 mg (35%) de nitrile,Ia, F$_{inst}$ 266-267°,identifié avec le produit résultant de l'action de C_6H_5MgCl et C_6H_5Cl sur le cyano-9 phényl-10 anthracène,IIIa.

Dibenzyl-9,9 dihydro-9,10 anthranol-10,XIXa, $C_{28}H_{24}O$.-

Ce composé,obtenu par Waters(4) en réduisant la dibenzyl-9,9 anthrone-10,VI,par l'amalgame d'aluminium en milieu éthanol-benzène, a été préparé en employant AlH_4Li comme

gent réducteur.-Une solution de 200 mg de dibenzylanthrone VI, dans 10 cm^3 de tétrahydrofuranne et 50 cm^3 d'éther, est traitée par 400 mg, environ, de AlH_4Li; une coloration jaune apparaît après 15 mn. On ajoute alors du méthanol, puis de l'eau acidulée et on extrait à l'éther. Par distillation et lavages on recueille 190 mg (95%) du dihydroanthranol, XIVa, F_{inst} 177-178°. [F 172 (4)].

Transposition en milieu acide. On traite une solution de 50 mg du dihydroanthranol XIXa, dans 2 cm^3 de CH_3CO_2H, par une goutte de SO_4H_2 pur. Une fluorescence bleue apparaît immédiatement, on porte au reflux pendant 3 h. Les cristaux jaunes pâles formés par refroidissement sont centrifugés et lavés. On isole 20 mg (43%) de dibenzyl-9,10 anthracène(16), XXI, qui a été identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange.

Ethoxy-10 dibenzyl-9,9 dihydro-9,10 anthracène, XIXb, $C_{30}H_{28}O$.

Cet éther se forme par réduction de la dibenzylanthrone, VI, à l'aide d'amalgame d'aluminium dans l'éthanol en l'absence de benzène. On ajoute 1 g de dibenzylanthrone, VI, 30 cm^3 d'alcool et 4 cm^3 d'eau, à de l'amalgame d'aluminium fraîchement préparé à partir de 5 g d'Al (17). Après un reflux de 30 mn., l'amalgame provenant de 3 g d'Al, est additionné au mélange réactionnel. On chauffe encore 15 mn., puis on dilue par l'eau et le produit est extrait à l'éther. Après lavages par un peu d'éthanol, on isole 0,76 g (70%) de l'éther XIVb.

Aiguilles incolores (éthanol), F_{inst} 154-155°.

Analyse Calc.% C 89,07 H 6,98 $H_{mob.}$ 0

Tr.% C 89,09 H 7,00 $H_{mob.}$ 0,06.

Bromo-10 dibenzyl-9,9 dihydro-9,10 anthracène, XX, $C_{28}H_{23}Br$.-

On peut faire réagir BrH sur le dihydroanthranol,XIXa, ou sur son éther éthylique,XIXb. Les rendements sont identiques. On fait arriver du BrH gazeux à la surface d'une solution de 0,2 g du dihydroanthranol XIXa,dans 0,1 cm^3 de CH_3CO_2H. Il se forme immédiatement un précipité

. Après quelques minutes de réaction, les cristaux formés sont centrifugés et lavés au mélange d'éther et d'éther de pétrole. Rdt. 0,2 g (86%).

Prismes jaunes,Finst 128-130°; la purification s'effectue par dissolution dans l'éther anhydre, évaporation,puis lavages.

Analyse Calc.% C 76,53 H 5,27 Br 18,19

Tr.% C 76,42 H 5,44 Br 18,03.

Produit peu stable; se résinifie spontanément.

La dissolution de quelques mg de dérivé bromé,XX dans l'éthanol donne après cristallisation et lavages l'éther éthylique XIXb, qui a été identifié.

- Transposition en dibenzyl-9,10 anthracène (15),XXI.-

On chauffe à 130° pendant 6 h. en tube scellé sous vide, 50 mg de bromure,XX, et 50 mg de CNCu. On traite ensuite par l'ammoniaque et l'éther. La distillation de l'éther conduit à un produit résineux, dont on isole 14 mg(35%) de dibenzyl-9,10 anthracène(15),XXI,qui a été identifié par l'épreuve du mélange.

Action du cyanure de potassium en milieu hydroacétonique.-

A une solution de 70 mg de dérivé bromé,XX, dans 3 cm^3 d'acétone, on ajoute 0,5 g environ de KCN dissous dans quelques gouttes d'eau. On laisse réagir environ 15 h. à température ambiante, puis on traite par l'eau et l'éther. Après distillation de l'éther, on reprend par le cyclohexane afin de chromatographier sur alumine. Le trichloréthylène permet d'éluer une fraction légèrement fluorescente, contenant 4 mg (7%) de dibenzylanthrone,VI. Le mélange trichloréthylène-éther élue la fraction importante, qui contient 43 mg (72%) du dihydroanthranol XIXa.

Bromo-9 diphényl-10,10 dihydro-9,10 anthracène (8),XXIIb.-

Action des bases.- La dissolution de quelques mg de dérivé bromé,XIIb,dans la pyridine et le triton B provoque immédiatement l'apparition d'une coloration brun rouge. Après 2 mois de contact on isole une petite quantité de cristaux incolores non fluorescents, F_{inst} 182-184°; il ne se forme pas de diphényl-9,10 anthracène. L'étude de la réaction n'a pas été poursuivie.

Diphényl-10,10 dihydro-9,10 anthranol-9 (8),XXIIa,-

Une solution de diphényl-10,10 anthrone dans 5 cm^3 de tétrahydrofuranne et 50 cm^3 d'éther, est traitée par 1 g environ de AlH_4Li. On voit apparaître une coloration rouge qui disparaît par agitation. Après 1 h.30 mn. on hydrolyse; Rdt. 0,48 g (95%) en dihydroanthranol XXIIa. F_{inst} 252-253° [F.240-241°(8) F_{inst} 252-253°(18)].

Action des acides.- Le traitement de quelques mg de dihydroanthranol XXIIa,par une solution de SO_4H_2 dans CH_3CO_2H ne

provoque pas l'apparition d'une fluorescence, même après 20 h. de contact. On isole des cristaux incolores, fondant mal vers 180°, avec resolidification puis fusion au-dessus de 260°. Il ne se forme pas de diphényl-9,10 anthracène. L'étude de cette réaction n'a pas été poursuivie.

Bibliographie.

1 - Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU, Bull.Soc.Chim., (5), 1947, 14, 302.

2 - L.J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of complex molecules, Methuen, London, 1956, p. 129.

3 - a) G.W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, Wiley New-York, 1955,p. 367,368; b) ibid, p. 405.

4 - A.L.J. BECKWITH et W.A. WATERS, J. Chem. Soc.,1957, 1001.

5 - a) A.H. BECKETT et B.A. MULLEY, Chem. Ind.,1955, 146; b) G. RIO et P.-J. CORNU, Bull.Soc.Chim.,1958, 1533.

6 - C. PINAZZI, C. R., 1947, 225, 503.

7 - M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard reactions of non metallic Substances, Prentice-Hall, New York,1954, p. 1050.

8 - C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM, Ber 1905, 38, 1799.

9 - A. ETIENNE et J. C. ARCOS, Bull. Soc. Chim.,(5),1951,18, 690.

0 - E. de BARRY BARNETT et J. W. COOK, J. Chem. Soc.,1928,566.

11 - J. MATHIEU et A. ALLAIS, Principes de Synthèse organique, (collection Léon Velluz), Masson, Paris, 1957.

2 - Fr. GOLDMANN, Ber.1887, 20, 2436.

3 - a) R. PADOVA, C.R., 1909, 148, 292; b) H. MEYER, Monatsh., 1909, 30, 174.

4 - P. KARRER et E. ZELLER, Helv. chim. Acta, 1919, 2 , 482.

5 - R. CALAS et R. LALANDE, Bull. Soc. Chim., 1959, 770.

6 - E. LIPPMANNet I. POLLAK, Monatsh., 23, 672.

7 - Organic Syntheses, Collectiv Vol. II, Wiley, New York, p. 233.

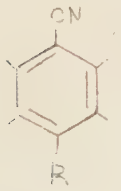
8 - A. ETIENNE et Y. FELLION, Communication privée.

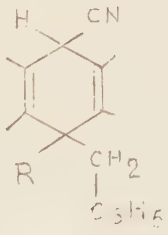
==========

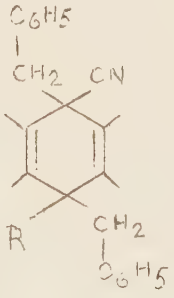
Chapitre III

REACTIONS SINGULIERES DU CHLORURE DE BENZYLMAGNESIUM AVEC DES CETONES MESOANTHRACENIQUES.

L'introduction de substituants hydrocarbonés en méso du cyano-9 anthracène, Id, ne modifie pas le comportement de la molécule vis-à-vis du chlorure de benzylmagnésium[1]. Comme on l'a montré plus haut, on n'observe pas d'addition 1,2, mais des additions 1,6 par rapport au cyano des nitriles monosubstitués, I, qui conduisent à des nitriles disubstitués, II. En présence de chlorure de benzyle, il y a même introduction d'un second benzyle, avec formation de nitriles trisubstitués, III.







I { a : R = C_6H_5 ; b : R = C_2H_5 ; c : R = $CH_2C_6H_5$; d : R = H ; e : R = CN

II { a : R = C_6H_5 ; b : R = C_2H_5 ; c : R = $CH_2C_6H_5$

III { a : R = C_6H_5 ; b : R = C_2H_5 ; c : R = $CH_2C_6H_5$

.....

La présence d'un groupement benzoyle n'aurait pas dû perturber de façon notable la réactivité de la fonction nitrile, car ses effets mésomère et électromère, - E, ne sont qu'imparfaitement transmis au noyau mésoanthracénique, celui-ci et le carbonyle du benzoyle n'étant pas coplanaires. En effet, le spectre du benzoyl-9 anthracène(2),IV,est assez peu différent de celui de l'anthracène, contrairement à celui de l'anthraldéhyde-9(3).

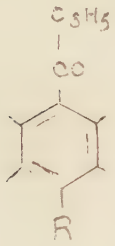
En fait, c'est l'inverse qui s'est produit: le cyano-9 benzoyl-10 anthracène,VI,soumis à l'action du chlorure de benzylmagnésium, fixe un seul benzyle en 9. Cette réaction d'addition 1,6, apparemment par rapport au carbonyle, nous a conduits à étudier les réactions du benzoyl-10 anthracène(*) IV, et du dibenzoyl-9,10 anthracène,V, avec le même magnésien.

1) Le cyano-9 benzoyl-10 anthracène, VI, préparé par cyanuration du bromo-9 benzoyl-10 anthracène(4),VII, donne des résultats différents,lorsqu'il est soumis à l'action de $C_6H_5CH_2MgCl$, suivant que le réactif contient ou non du chlorure de benzyle en excès.

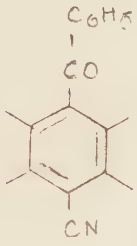
(*) Pour des raisons d'homogénéité toutes les formules comportent le benzoyle lié au sommet 10, que le sommet 9 soit substitué ou non

.....

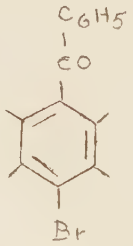
En opérant en l'absence de cet halogénure, il y a certainement réaction; on observe la formation d'un complexe magnésien dont la couleur orangée est persistante, même après 6 jours. Mais on n'en retire pas d'autre produit défini qu'une faible proportion de nitrile benzoylé initial,VI,accompagné d'anthraquinone.



IV R = H
V R = COC_6H_5



VI



VII

En présence de chlorure de benzyle, le mélange réactionnel passe assez rapidement de l'orangé au beige clair. On isole uniquement, avec un rendement de 65%, un produit,VIII, résultant de l'addition, en méso du cyano-9 benzoyl-10 anthracène VI, d'un hydrogène et d'un benzyle, ce dernier se fixant sur le carbone 9, lié au cyano. Il ne se forme pas de produit doublement benzylé, analogue aux nitriles trisubstitués III.

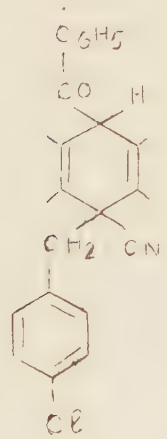
On voit que le chlorure de benzyle prend part à la réaction, sans doute en provoquant une alcoylation comparable à celles qui transforment les nitriles disubstitués,II,en

.....

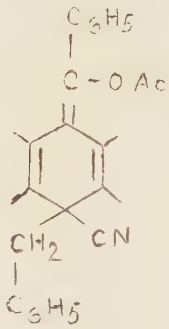
nitriles trisubstitués,III.

Une réaction du même genre a lieu si l'on fait réagir le chlorure de p-chlorobenzyle sur le complexe envisagé plus haut, préparé en l'absence de chlorure de benzyle. On obtient un nitrile p-chlorobenzylé auquel, par analogie, nous attribuons la formule IX.

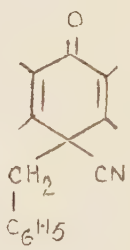
VIII



IX



X



XI

La structure du nitrile non chloré,VIII, qui comporte l'hydrogène et le benzoyle liés au même carbone, est démontrée par les transformations suivantes. L'anhydride acétique et la pyridine conduisent à l'acétate d'énol correspondant, X. Puis l'oxydation chromique de ce dernier, à température ordinaire, provoque l'élimination de la chaîne latérale en 10 et donne la cyano-9 benzyl-9 anthrone-10,XI, préparée précédemment. L'obtention de cette anthrone indique sans ambiguité la position géminée du cyano et du benzyle. On peut

.....

noter que l'acétate d'énol,X, est plus facilement oxydable que le composé cétonique,VIII,lui-même, qui n'est attaqué que dans des conditions plus rudes et sans toutefois, fournir l'anthrone XI. La configuration du cétonitrile benzylé VIII est sans doute privilégiée car on n'isole que ce corps, même dans la réaction de transestérification de l'acétate d'énol en milieu acide. Néanmoins la construction des modèles S.A.S.M. ne permet pas de déterminer cette configuration.

L'énolisation de la cétone VIII n'est pas réalisée avec l'iodure de méthylmagnésium, tout au moins dans les conditions de la technique de Zérévitinoff, puisqu'on ne détecte pas d' "hydrogène mobile " . Nous avons constaté qu'il en est de même pour le trans-dibenzoyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène(5),XII.

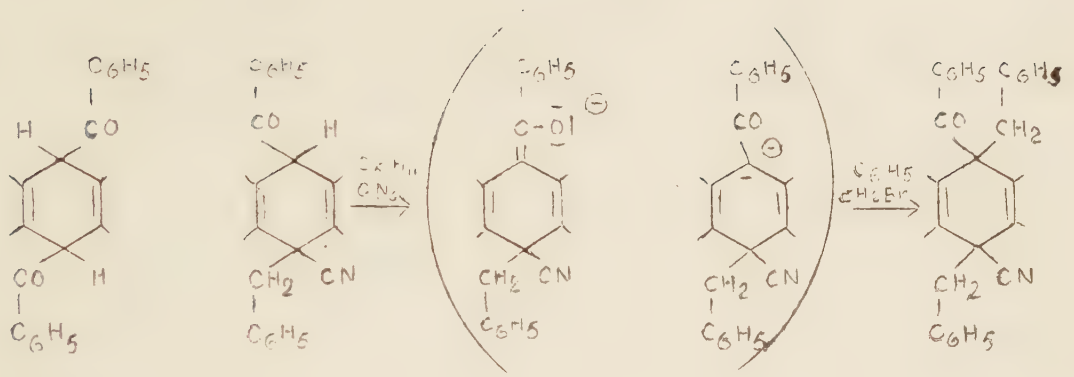
Avec les bases proprement dites, on observe deux types de réactions.

L'énolate (ou carbanion mésomère),XIII, se forme sous l'influence du t-amylate de sodium(6).

On l'a mis en évidence en réalisant son alcoylation par le bromure de benzyle, qui conduit au cétonitrile dibenzylé,XIV.

La scission hydrolytique s'effectue sous vide, à température ordinaire, par action de la potasse méthanolique, ou mieux de l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium (triton B). Il se forme le cyano-9,benzyl-9 dihydro-9,10 anthracène XV. On observe

.....

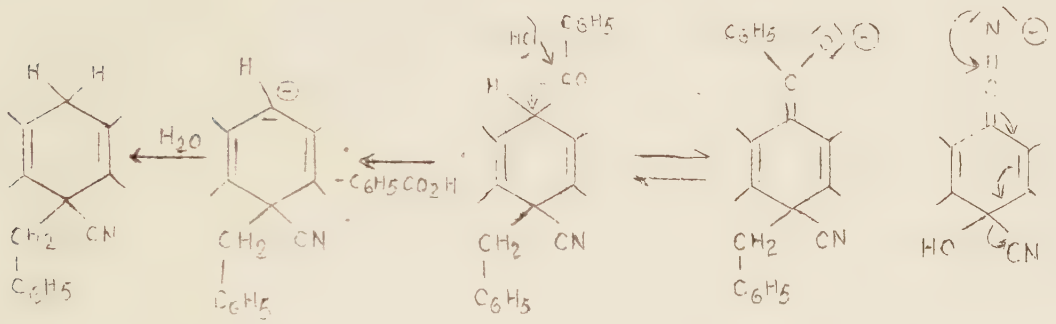


XII VIII XIII XIV

coloration jaune orangée qui persiste jusqu'à l'addition d'un acide. Il est possible qu'un équilibre entre énolate, XIII, et forme cétonique,VIII, existe, au moins en début de réaction, mais on peut supposer que c'est le carbonyle de la forme cétonique, VIII, qui subit l'attaque nucléophile de l'hydroxyle, pour conduire, après élimination d'acide benzoïque, au carbanion XVI. C'est sans doute celui-ci qui est responsable, au moins en fin de réaction, de la coloration observée. Dans ce cas, on n'a pas pu faire réagir le carbanion,XVI, sur un réactif autre que l'eau: le bromure de benzyle ne provoque pas l'alcoylation, et on isole le nitrile monobenzylé,XV. Cette différence de comportement avec celui de l'énolate XIII a sans doute pour cause principale la présence d'eau dans le milieu. Il est vraisemblable que

....

l'ion HO - est une base plus forte que le carbanion XVI (sinon ce dernier n'aurait qu'une existence très brève); par suite, il réagit préférentiellement sur l'halogénure, le carbanion XVI réagissant alors sur l'eau.



XV XVI VIII XIII XVII

On aurait pu s'attendre à ce que les anions anthracéniques XIII et XVI subissent une élimination transannulaire d'ion cyanure avec aromatisation, élimination comparable, comme l'indique la formule XVII par exemple, à celles qui sont observées lors des réactions du diacyano-9,10 anthracène, Ie, avec les bases(7) et certains organomagnésiens.

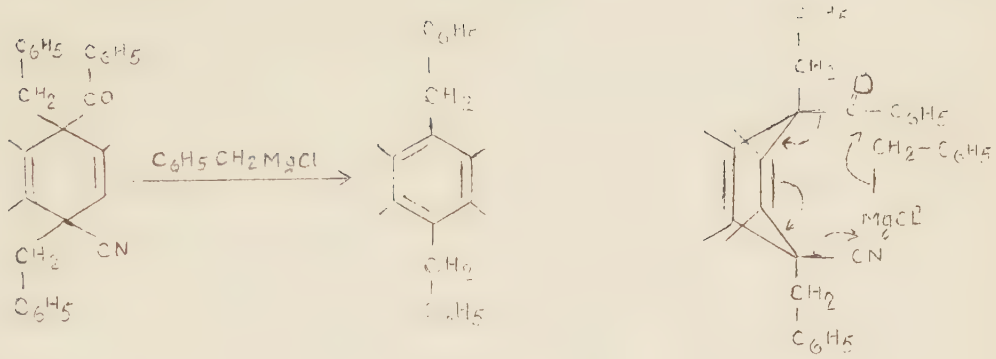
Des réactions de scission hydrolytique de cétones dihydroanthracéniques avaient été observées(5)(8). Pour les dérivés dicétoniques, la scission ne se produit pas à température ordinaire avec la potasse méthanolique(5)(9); elle n'a lieu que dans des conditions assez rudes(amylate de sodium et alcool amylique à chaud,(5). Les dérivés monobenzoylés semblent nettement plus fragiles(5)(8), comme le

.....

cétonitrile VIII, puisque la potasse méthanolique à froid est suffisante.

Le nitrile dibenzylé et benzoylé XIV s'apparente aux nitriles trisubstitués alcoylés ou arylés, III, déjà décrits. On a vu qu'il ne se formait pas dans la réaction génératrice du cétonitrile monobenzylé, VIII. On peut l'exclure même comme intermédiaire dans cette réaction. En effet, le chlorure de benzylmagnésium à température ordinaire, provoque sa coupure avec formation de dibenzyl-9,10 anthracène, XVIII, la fonction nitrile étant éliminée sous forme de H C N; le troisième produit de la réaction, celui qui contient le benzoyle, n'a pas été recherché. La formation de H C N semble indiquer qu'il y a réaction de magnésien sur le carbonyle avec rupture de la liaison carbonyle-carbone méso, puis élimination du cyano. Un mécanisme de transfert électronique cyclique[10], XIX, permettrait d'interprèter la facilité de cette transformation. Un tel mécanisme impliquerait la configuration cis du benzoyle par rapport au cyano; un mécanisme analogue de transfert linéaire s'appliquerait à la configuration trans.
La construction des modèles S.A.S.M. ne permet pas de trancher entre les deux configurations, cis et trans, du cétonitrile dibenzylé XIV; en cis la conformation XIX semble cependant présenter plus de gène stérique que celle qui comporte les deux benzyles perpendiculaires.

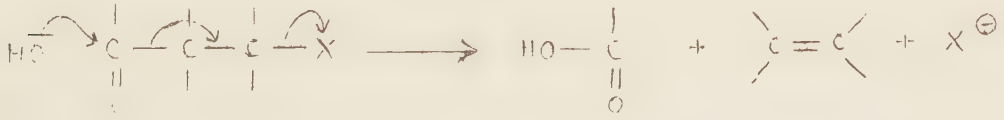
.....



XIV XVIII XIX

La réaction de scission est particulière au cetonitrile dibenzylé,XIV. Le cétonitrile monobenzylé,VIII, traité dans les mêmes conditions, ne subit pas de dégratation analogue; il ne se forme aucun produit fluorescent, et on récupère une partie seulement du corps initial. Dans ce dernier cas, il est possible que le carbonyle, moins encombré, réagisse par addition 1,2; de plus, la configuration ne se prête peut être pas à un mécanisme de transfert électronique concerté cyclique.

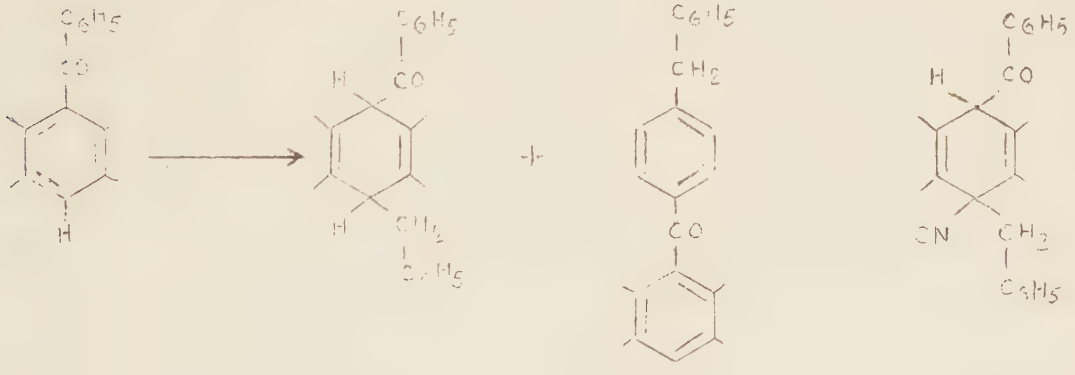
On peut comparer la scission du cétonitrile dibenzylé aux dégradations de certaines cétones saturées substituées en β(11)par un chlore, un acétoxyle, ou un groupement OSO_2R:



2) Nous avons examiné ensuite les réactions du chlorure de benzylmagnésium sur des composés uniquement benzoylés.

Le dibenzoyl-9,10 anthracène,V, ne réagit pas, même en solution dans le tétrahydrofuranne(12) à l'ébullition. On observe une dissolution de la dicétone, peu soluble, ce qui indique peut être la formation d'un complexe onium, soluble, analogue à ceux qui ont été envisagés dans les réactions du dicyano-9,10 anthracène,Ic,avec certains magnésiens(7).

Le benzoyl-10 anthracène,IV, réagit assez facilement avec le chlorure de benzylmagnésium, mais, dans ce cas, le chlorure de benzyle excédentaire ne joue pratiquement aucun rôle, contrairement à ce que l'on observe avec le dérivé cyané correspondant,VI. il se forme deux produits; il faut,d'ailleurs la chromatographie pour les séparer.



IV XX XXI VIII

L'un, le benzoyl-10 benzyl-9 dihydro -9.10 anthracène, XX, obtenu avec un rendement de 11%, était connu(13); sa formule correspond à celle du produit VIII résultant de la même réaction sur le cyano-9 benzoyl-10 anthracène VI.

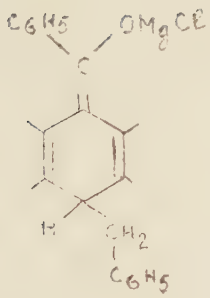
L'autre, le (p-benzylbenzoyl)-10 anthracène,XVI, se forme en proportions un peu plus importantes (35%); il provient, apparemment, de la substitution en <u>para</u> sur le ben-

zoyle, d'un hydrogène par un benzyle. Sa structure a été démontrée par l'oxydation chromique, qui conduit à l'anthraquinone et à l'acide p-benzoylbenzoïque(14).

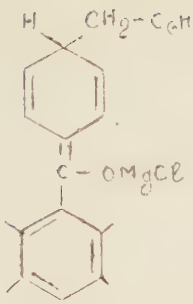
3) Nous venons de voir que les réactions de $C_6H_5CH_2MgCl$ sur le benzoyl-10 anthracène IV, d'une part, et sur son dérivé cyané en 9, VI, d'autre part, conduisent à des corps, XX et VIII, de constitutions voisines. Malgré cette similitude, les mécanismes de formation de ces corps nous semblent être notablement différents.

Le benzoyl-10 anthracène subit des réactions d'addition 1,6 par rapport au carbonyle, soit sur le noyau méso anthracénique pour former l'éclate magnésien intermédiaire, XXII, soit sur le phényle du benzoyle, pour former XXIII. Dans le premier cas, cette réaction est comparable à celle qui a été observée sur les cyano-9 anthracènes, I. Cependant, le rendement est faible, ce qui est sans doute la conséquence de la non-coplanéité du carbonyle et du noyau anthracénique. On peut remarquer que $C_6H_5CH_2Cl$ en excès n'alcoyle pas l'énolate de magnésien XXII.

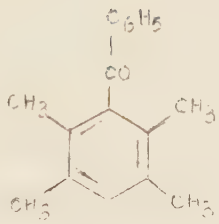
Dans le second cas, l'addition sur le phényle est peut-être favorisée par la coplanéité de celui-ci et du carbonyle. Elle est suivie d'une déshydrogénation, vraisemblablement spontanée; le dérivé dihydrobenzénique formé étant, d'après ce que l'on sait des dihydrobenzènes, très peu stable. Le résultat apparaît donc comme une substitution d'un hydrogène par un benzyle. Quelques exemples de substitutions semblables sont connus chez des dérivés aroylés du mésitylène et du durène. Pour le benzoyldurène, XXIV, qui s'apparente par sa



XXII



XXIII



XXIV

XXV

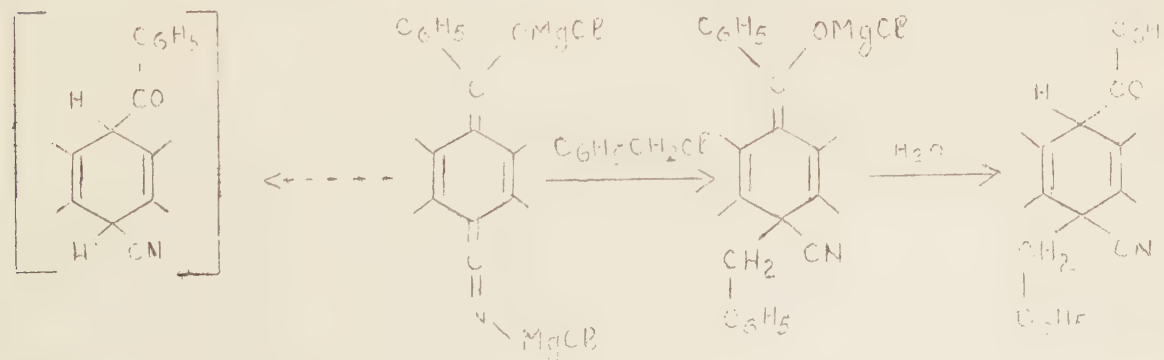
formule au benzoyl-9,10 anthracène,IV, Fuson[15] a proposé un mécanisme analogue afin d'expliquer la réaction de $C_6H_5CH_2MgCl$.

Le benzoyl-10 anthracène,IV, a une activité faible vis-à-vis du petit nombre de magnésiens qui lui ont été opposés. CH_3MgI est sans action[16]. C_6H_5MgBr ne provoque qu'une transformation partielle qui, de plus, est de nature différente de celle que nous avons observée: il se forme un produit de réduction duplicative[15],XXV.

Pour le cyano-9 benzoyl-10 anthracène,VI, un simple mécanisme d'addition 1,6, par rapport au carbonyle, ne nous paraît pas devoir être retenu pour trois raisons. La principale est que ce mécanisme ne tiendrait pas compte du rôle primordial du chlorure de benzyle. De plus, le produit d'addition,VIII,se forme avec un rendement plus élevé que l'analogue XX, dérivant du benzoyl-10 anthracène non cyané,IV; et, enfin, on n'isole aucun dérivé benzylé en para sur le benzoyle.

Le rôle du chlorure de benzyle est, vraisemblablement, celui d'un agent d'alcoylation. Par analogie avec le mécanisme proposé pour la formation des nitriles trisubstitués,III, on peut admettre qu'il s'agit de l'alcoylation d'un cétène-iminate. L'intermédiaire XXVII, à la fois cétène-iminate et énolate magnésien, répond à cette condition. En effet, le chlorure de benzyle le transformerait en énolate XXVIII, qui serait hydrolysé en cétonitrile monobenzylé,VIII. C'est sans doute grâce à la forme énolate de XXVIII, que le carbonyle se retrouve inchangé dans le produit final VIII. Comme dans le cas du benzoyl-10 anthracène, il n'y a pas d'alcoylation par $C_6H_5CH_2Cl$ de la fonction énolate magnésien, moins réactive que le cétène-iminate.

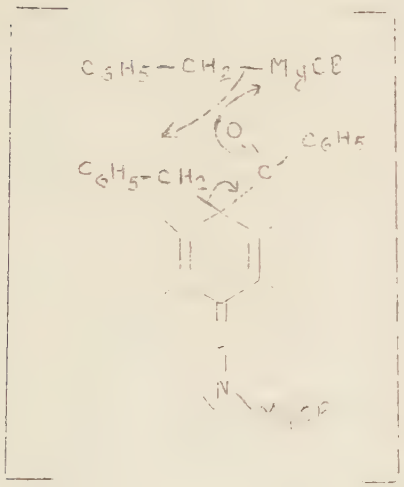
Il faut noter qu'en l'absence de chlorure de benzyle, la réaction de $C_6H_5CH_2MgCl$ sur le cyano-9 benzoyl-10 anthracène,VI,aurait dû conduire au produit d'hydrolyse,XXVI, du cétène-iminate énolate XXVII. Or, nous l'avons vu, on n'isole que du cétonitrile initial VI et de l'anthraquinone; on peut toutefois, supposer que ces derniers proviennent de l'autoxydation de XXVI, notamment pendant la chromatographie.



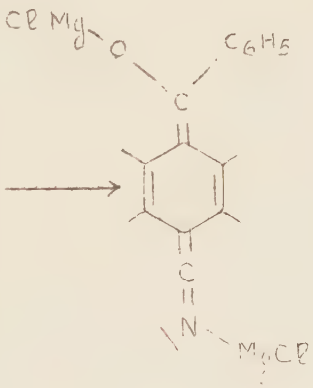
XXVI XXVII XXVIII VIII

Il reste à expliquer la formation du cétène-iminate XXVII.

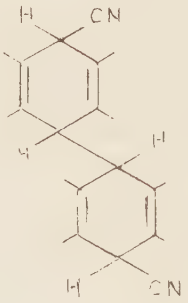
On aurait pu envisager une addition 1,6 de $C_6H_5CH_2MgCl$ par rapport au cyano, réaction semblable à celles que l'on admet pour les nitriles anthracéniques,I. Il se serait alors formé un cétène-iminate XXIX, possédant en 10 un benzyle, qui devrait être éliminé ultérieurement. L'élimination du benzyle aurait lieu à ce stade sous l'influence du chlorure de benzylmagnésium comme l'indique la formule XXIX,par un type de réaction inhabituel dont nous ne connaissons pas d'exemple.



XXIX



XXVII

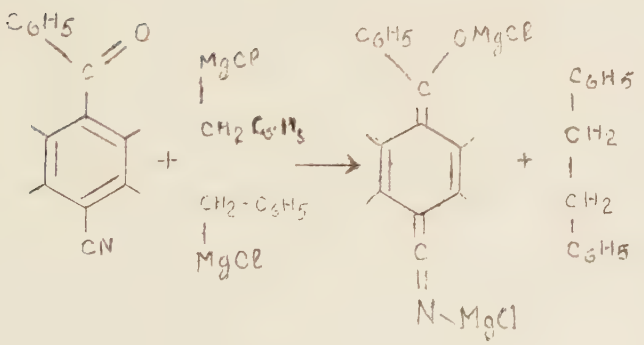


XXX

Si l'alcoylation en 9 précédait l'élimination du benzyle en 10, le cétène-iminate XXIX donnerait alors le cétonitrile dibenzylé XIV. Or nous avons vu que ce dernier donnait une réaction totalement différente avec $C_6H_5CH_2MgCl$(aromatisation par élimination du cyano et du benzoyle).

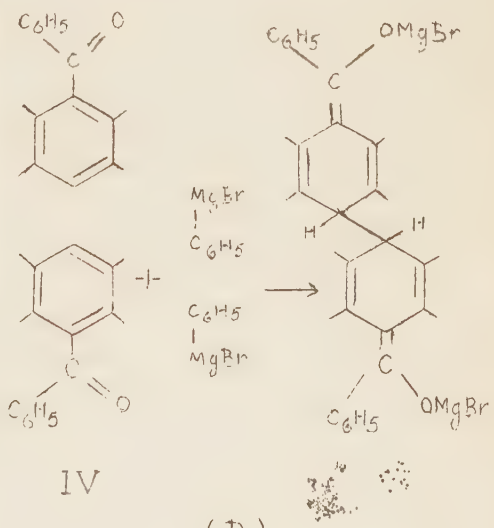
. . . .

Une autre hypothèse, tenant compte du rôle du chlorure de benzyle, nous paraît plus séduisante. Elle comporterait la réduction du cyano-9 benzoyl-10 anthracène,VI,par deux molécules de chlorure de benzylmagnésium, avec formation directe du cétène-iminate énolate XXVII,et de dibenzyle. Une telle réduction n'a pas été mise en évidence jusqu'à maintenant avec des anthracènes disubstitués, tels que le dicyano-9,10 anthracène,Ie,et le dibenzoyl-9,10 anthracène V. Elle a lieu avec des dérivés monosubstitués, comme le benzoyl-10 anthracène,IV, et le cyano-9 anthracène,Id, mais elle comporte une duplication, et conduit à des dérivés du tétrahydrodianthranyle,XXV(16) et XXX(17).Ces réductions sont peut être de type radicalique, comme l'indiquent les schémas, A, pour le cyano-9 benzoyl-10 anthracène,VI, et, B , pour le benzoyl-10 anthracène,IV.



VI XXVII

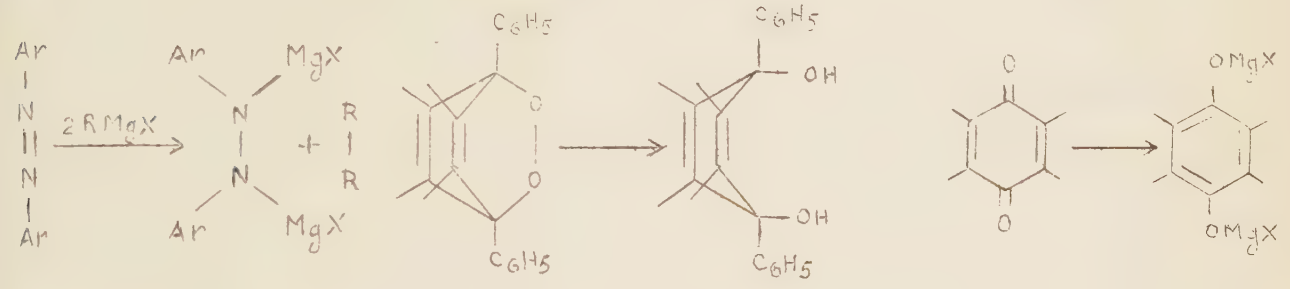
(A)



IV

(B)

Ces mécanismes sont comparables au mécanisme radicalique qui est admis pour la réduction des composés azoïques, XXXI, en hydrazoïques, XXXII, par des organomagnésiens(18). Il est vraisemblable que la réduction du photooxyde de rubrène, XXXIII, en diquinol, XXXIV(19) correspondant, et celle de certaines quinones, XXXV, en hydroquinones, XXXVI,20) également sous l'influence de magnésiens, s'effectuent par des mécanismes voisins. Il est remarquable que le benzoyl-9 ,10 anthracène, IV, ne donne pas de produit de duplication sous l'action



XXXI XXXII XXXIII XXXIV XXXV XXXVI

de $C_6H_5CH_2MgCl$, mais réagisse par addition 1,6. Par contre, on ne doit pas s'étonner que le cyano-9 benzoyl-10 arthracène, VI ne subisse pas de duplication, sans doute par suite de la présence en méso d'un second substituant; en effet, on connaît peu de dérivés tétrasubstitués-9,9',10,10' du tétrahydrodianthranyle.

Cette hypothèse relative à la formation du cétonitrile monobenzylé, VIII, implique donc d'abord la réduction au moyen de l'organométallique, puis l'alcoylation par $C_6H_5CH_2Cl$; elle a ainsi l'avantage, sur le mécanisme qui comporte une débenzylation non classique de ne faire appel qu'à des réactions dont on connaît des exemples.

Partie expérimentale

Benzoyl-10 anthracène IV, $C_{21}H_{14}O$.-

Nous l'avons préparé par la méthode de Krollpfeiffer(21) c'est à dire par action du chlorure de benzoyle en présence de $AlCl_3$ sur l'anthracène en solution nitrobenzénique. Deux essais suivant la technique de Nenitzescu(22),sans $AlCl_3$, ne nous ont donné aucun résultat; nous avons récupéré l'anthracène inaltéré (75%).

L'addition de 60 g de $AlCl_3$ à une solution nitrobenzénique (400 cm^3) de 40 g d'anthracène est effectuée à 10° (température interne).On refroidit à 4° le complexe vert avant d'ajouter 29 cm^3 de C_6H_5COCl. On laisse réagir 7 mn en agitant et on hydrolyse, Le nitrobenzène en excès est entrainé à la vapeur; le résidu noir repris par 500 cm^3 de benzène, séché, est traité par 40 g de noir animal. Après lavages on recueille 48,5 g (72%) de produit solvaté par le benzène,(environ 0,3 mole de benzène pour 1 mole de cétone) F_{inst} 135-140°, resolidification et, F_{inst} 147-148° [F.148° (21)].

Bromo-9 benzoyl-10 anthracène,(4),VII, $C_{21}H_{13}OBr$.-

Préparé d'après Cook (4). Le traitement d'une solution de 8 g de benzoyl-10 anthracène,solvaté,dans 50 cm^3 de CS_2, par une solution de 1,6 cm^3 de Br_2 dans 16 cm^3 de CS_2, vers - 10°. conduit à 8,850 g (92%) de dérivé bromé VII. F_{inst} 175-176 [F 175-176 (4)].

....

Cyano-9 benzoyl-10 anthracène, VI, $C_{22}H_{13}O\,N$.-

On chauffe pendant 15 h à 190°, dans un tube scellé en verre spécial, 4 g de Cu CN 8 cm^3 de pyridine et 8 g de bromo-9 benzoyl-10 anthracène,VII. On élimine les sels cuivreux par des lavages à l'ammoniaque, et le nitrile est extrait à l'éther. Rdt. 6,35 g (93%).

Prismes jaunes à fluorescence verte, soluble dans l'éther, très soluble dans le tétrahydrofuranne; solutions jaunes non fluorescentes. Dimorphe: F_{inst} 184-185°, resolidification, puis seconde fusion à 187-188°.

Analyse Calc.%: C 85,97 H 4,26 N 4,56

Tr.% C 85,79 H 4,14 N 4,45.

Essais de réduction par BrH_4K.

Les tentatives de réduction du carbonyle ont été infructueuses.

- A une solution de 200 mg de nitrile benzoylé,VI, dans 150 cm^3 de CH_3OH on ajoute environ 500 mg de BrH_4K. Après 48 h de contact à température ambiante, la solution devenue légèrement fluorescente en violet, est évaporée, traitée par l'eau. On récupère 182 mg (90%) de nitrile benzoylé initial.

- Le traitement de 50 mg de ce nitrile benzoylé VI, dans 10 cm^3 de diglyme, par 150 mg de BrH_4K, pendant 7 h au reflux, provoque la formation de 10 mg (35%) d'anthracène.

Réaction du chlorure de benzylmagnésium, en l'absence de chlorure de benzyle:

A une solution de 1,2 g de cyano-9 benzoyl-10 anthracène, VI, dans 200 cm^3 d'éther, on ajoute un magnésien, préparé à

...

partir de 2,3 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 1,5 g de Mg et 12 cm^3 d'éther, et qui a été maintenu 1 h.30 au reflux afin d'éliminer le chlorure de benzyle. On observe immédiatement un précipité rougeâtre surmonté d'une solution rouge qui persiste après 6 jours de contact. On hydrolyse sur glace acidifiée. L'huile obtenue est mise en solution dans 250 cm^3 de cyclohexane. On chromatographie sur 50 g d'alumine. Le tétrachlorure de carbone permet d'éluer 3 mg d'anthraquinone. Puis, le trichloréthylène élue 108 mg (9%) de nitrile benzoylé initial, VI, souillé d'anthraquinone. Avec le benzène, on recueille 75 mg (6%) de produit de départ, VI. Le mélange de benzène et d'éther livre 40 mg de cristaux jaunes résineux, F vers 150°. Les dernières fractions éluées à l'éther conduisent à 33 mg d'un composé blanc, Finst 188-190°, qui présente une intense coloration rouge avec le triton B et qui semble peu stable à la chaleur.

Cyano-9 benzoyl-10 benzyl-9 dihydro-9,10 anthracène, VIII, $C_{29}H_{21}O\,N$.-

Obtenu par action du chlorure de benzylmagnésium et du chlorure de benzyle sur le cétonitrile VI. Une solution, refroidie, dans la glace de 1,2 g de nitrile benzoylé VI, dans 300 cm^3 d'éther, on ajoute un magnésien préparé à partir de 3 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 0,5 g de Mg et 20 cm^3 d'éther. On observe un précipité orangé; on ajoute 0,5 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$. Après 15 h, le précipité et la solution sont beige. On hydrolyse alors par la glace et $ClNH_4$. On recueille 0,93 g (60%).

La chromatographie du produit d'évaporation des liqueurs-mères ne fournit qu'une faible quantité de cétonitrile benzylé, VIII, ainsi que des résines.

Prismes incolores, Finst 163-164°; très soluble dans l'éther; on peut purifier par dissolution dans l'éther et évaporation, donne un solvate avec l'éthanol incomplètement dissocié à 80°.

Analyse Calc.%: C 87,18 H 5,29 N 3,50 H mob. 0

Tr. C 87,15 H 5,25 N 3,43 H mob. 0.

Spectre Ultraviolet: solution éthérée; (fig. 1).

λ max Å (log ε max): 2440 (4,23) 3250 (2,44), 3380 (2,44), 3500 (2,28).

Spectre infrarouge: ν (benzoyle) 1670 cm^{-1} très nette, ν (CN non conjugué) 2230 cm^{-1} faible (nujol).

Scission thermique:

On chauffe à 275° pendant 1 h,40 mn; en tube scellé sous vide, 100 mg de composé VIII. La résine obtenue est dissoute dans 200 cm^3 de cyclohexane et la solution est chromatographiée sur 15 g d'alumine. Le tétrachlorure de carbone (300 cm^3) élue 32 mg (43%) de cyano-9 benzyl-10 anthracène, Ic, dimorphe. Finst 138-140°, resolidification et seconde fusion à 169-170°, identifié par l'épreuve du point de fusion mélangé avec un échantillon authentique - Avec le benzène, (150 cm^3), on recueille 43 mg (96%) de cyano-9 benzoyl-10 anthracène, VI.

Action du chlorure de benzoyl magnésium.- A une solution de 100 mg de cétonitrile benzylé VIII, dans 20 cm^3 d'éther on ajoute le magnésien provenant de 60 mg de Mg, 0,3 cm^3 de

$C_6H_5CH_2Cl$ et 1,5 cm^3 d'éther. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 15 h environ à température ambiante, le traitement permet de recueillir 33 mg de produit de départ VIII, pur. Le reste est une huile non fluorescente, contenant peut être le carbinol, résultant de l'addition 1,2 du magnésien sur le carbonyle, et que l'on n'a pas cherché à isoler.

Essais d'oxydation chromique.-

- On met en contact, pendant 36 h à température ordinaire, 20 mg de cétonitrile benzylé, VI, et 20 mg de CrO_3, dans 3 cm^3 de CH_3CO_2H; on récupère [illegible] mg de corps initial.

- Un essai qualitatif, avec un reflux de 1 h 30, n'a conduit qu'à de l'anthraquinone impure.

Phényldésoxybenzoïne. XXXVII. $C_{20}H_{16}O$ (fig. 1)

Spectre ultraviolet.- solution éthérée; λ_{max} Å $\log \varepsilon_{max}$): 2460 (4,16), [illegible], 3350 (2,25), 3500 (2,08).

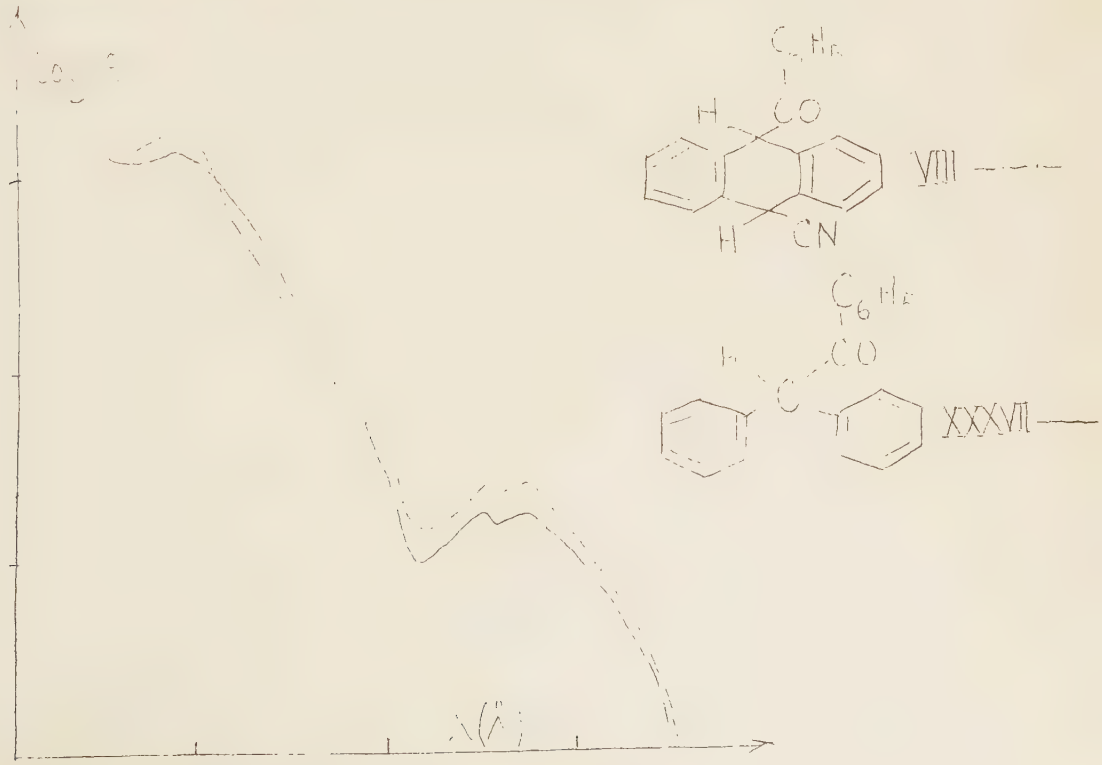


Fig. 1

Cyano-2 (p-chlorobenzyl)-9 benzoyl-10 dihydro-9,10 anthracène, IX, $C_{29}H_{20}ONCl$.-

Ce composé a été obtenu par action du chlorure de p-chlorobenzyle sur le complexe magnésien provenant de l'action de $C_6H_5CH_2MgCl$, exempt de $C_6H_5CH_2Cl$, sur le cyano-9 benzoyl-10 anthracène, VI. Une solution de 300 mg de cétonitrile VI, dans 150 cm^3 d'éther, est traitée par un . magnésien, préparé à partir de 1,2 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 720 mg de Mg, 5 cm^3 d'éther et, qui a été maintenu 1 h 30 mn au reflux. Un précipité orangé rouge se forme immédiatement. Après 30 mn de contact, on ajoute 500 mg de p-Cl-$C_6H_4CH_2Cl$ et on abandonne 15 h, environ à température ambiante. Le mélange réactionnel beige clair est hydrolysé. Après lavages au mélange éther-éther de pétrole (1-1), on recueille 250 mg (60%).

Prismes incolores (éther) F_{inst} 186°

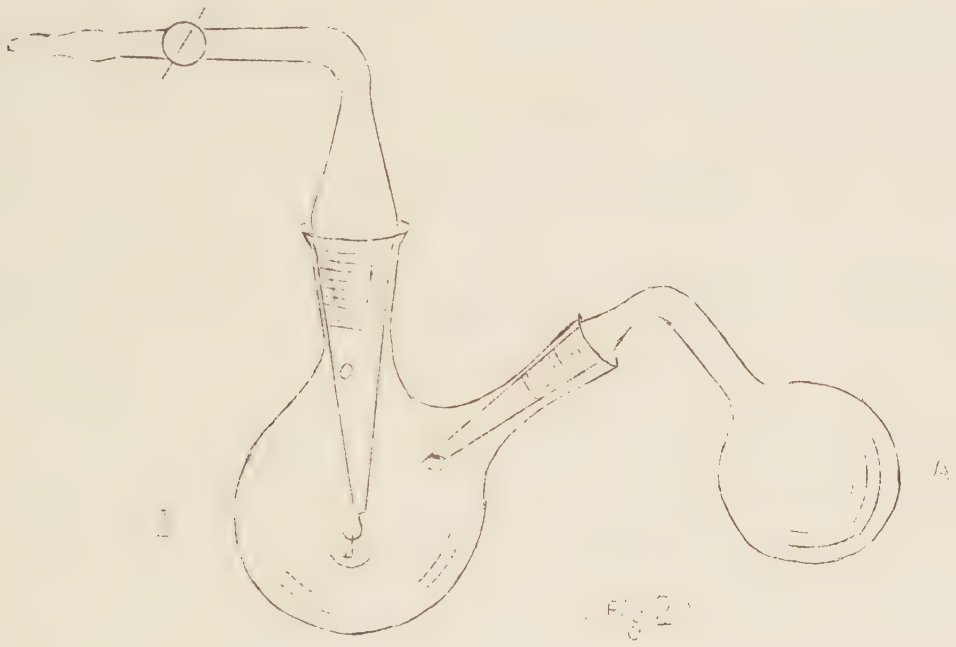
Analyse Calc.%: C 80,26 H 4,65 N 3,23 Cl 8,17

Tr. C 80,62 H 4,83 N 3,44 Cl 8,00

Cyano-9 benzyl-9 dihydro-9,10 anthracène, XV, $C_{22}H_{17}N$ -

Il s'obtient par hydrolyse au moyen d'une base forte du cétonitrile benzylé, VIII. L'opération s'effectue sous vide dans l'appareil ci-dessous (fig. 2). Le ballon B contient 7 cm^3 de triton B, le ballon A, 15 cm^3 de SO_4H_2 à 10% et la nacelle 200 mg de corps. VIII. On fait le vide en refroidissant les ballons A et B . Puis on décroche la nacelle. Le produit se dissout totalement en 15 mn avec une coloration jaune. Après 26 h de réaction, on refroidit les ballons et neutralise le triton B par l'acide en retournant le ballon A. Après

traitement on recueille 111 mg (75%) du nitrile XV. On isole également 43 mg (70%) d'acide benzoïque.



Le même nitrile a été obtenu lors d'un essai d'alcoylation du carbéniate provenant de l'hydrolyse du cétonitrile VIII.
On opère dans l'appareil ci-dessus (fig. 2). La nacelle contient 150 mg du cétonitrile, benzylé VIII, le ballon B, 2 cm^3 de triton B et le ballon A, 1 cm^3 de $C_6H_5CH_2Br$ dans 5 cm^3 de C_6H_6. Lorsque le vide est réalisé on décroche la nacelle. Une coloration jaune apparaît immédiatement; elle persiste après 15 h à température ambiante. L'introduction du bromure de benzyle provoque la décoloration complète au bout de 6 h. Après acidification, extraction à l'éther, lavages au bicarbonate on recueille 75 mg, 60% de nitrile benzylé XV.

Prismes incolores, très soluble dans l'éther, soluble dans l'éthanol; Finst 147-148°.

Analyse Calc.%: C 89,45 H 5,80 N 4,74

Spectre Ultraviolet: Solution éthérée λ_{max} Å ($\log \varepsilon_{max}$): 2530 (2,77), 2580 (2,88), 2640 (2,91), 2700 (2,77).

Spectre infrarouge.- ν (CN non conjugué): 2230 cm-1, faible (nujol).

Scission thermique.- On chauffe à 260° pendant 1 h.15 mn. en tube scellé sous vide, quelques mg du nitrile benzylé,XV. On obtient du cyano-9 anthracène Id caractérisé par l'épreuve du point de fusion en mélange.

Cyano-9 (acétoxybenzylidène)-10 dihydro-9,10 anthracène, X, $C_{31}H_{23}O_2N$.-

On chauffe pendant 7 h à 75°. Un mélange de 150 mg de cétonitrile benzylé VIII, 0,25 cm^3 de pyridine et 0,25 cm^3 d'anhydride acétique. On recueille 146 mg (88%) d'acétate d'énol,X.

Prismes incolores, F inst 177-178° (éther), donne un solvate avec le n-propanol.

Analyse Calc.%: C 84,32 H 5,25 N 3,17

Tr. C 84,20 H 5,5 N 3,27.

Spectre ultraviolet: Solution éthérée: λ_{max} Å ($\log \varepsilon_{max}$): 2300 (4,05), 2400 (4,02), 2900 (3,85).

Trans-estérification.- On chauffe à 80° pendant 1 h 30 mn. 16 mg d'acétate d'énol, X, 2 cm^3 d'éthanol et 2 gouttes de SO_4H_2.

Après traitement et purification on recueille 9 mg (70%) cétonitrile benzylé VIII, identifié par le point de fusion en mélange.

Oxydation chromique.- On laisse réagir à froid durant 17 h., 20 mg d'acétate d'énol, X, 1 cm^3 d'acide acétique et 90 mg de CrO_3. On recueille 11 mg (79%) de cyano-9 benzyl-9 anthrone-10 XI, qui a été identifié.

...

Cyano-9 benzoyl-10 dibenzyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène, XIV, $C_{36}H_{27}ON$.

On utilise l'appareil décrit (figure 2). Le ballon B contient une solution de 200 mg de cétonitrile monobenzylé, VIII, dans 20 cm^3 de benzène anhydre, le ballon A, une solution de 0,5 cm^3 de $C_6H_5CH_2Br$ dans 5 cm^3 de benzène anhydre. On refroidit les deux ballons dans la glace jusqu'à cristallisation du benzène et on ajoute rapidement dans le ballon B 0,6 cm^3 d'une solution de 1,43 g de t-amylate de sodium(6) dans 5 cm^3 d'éther. On fait le vide et on laisse réchauffer. La solution du ballon B devient orangée, après 20 h. de contact, on fait passer la solution de $C_6H_5CH_2Br$ dans le ballon B. On assiste à une lente décoloration, totale au bout de 24 h. On acidifie rapidement après avoir ouvert l'appareil; on isole finalement 60 mg (~25%)de cétonitrile dibenzylé XIV.

Prismes incolores (n-butanol); peu soluble dans les alcools, soluble dans l'éther, Finst 226-228°.

Analyse Calc.%: C 88,31 H 5,56 N 2,86;

Tr. C 88,56 H 5,71 N 2,95.

Scission par le chlorure de benzylmagnésium.- A une solution de 20mg de composé précédent, XIV, dans 15 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute un magnésien provenant de 0,1 cm³ de $C_2H_5CH_2Cl$, 1 cm^3 d'éther et 20 mg de Mg.

Après 18 h. de contact à froid, un précipité floconneux blanc s'est rassemblé au fond du ballon et la solution surnageante présente une vive fluorescence bleue. On isole 7 mg (50%) de dibenzy-9,10 anthracène,XVIII, qui a été identifié.

...

Benzyl-4 benzoyl)-10 anthracène, XXI, $C_{28}H_{20}O$ -

Ce composé a été isolé lors de l'action du chlorure de benzylma-nésium, sur le benzoyl-10 anthracène,IV, avec ou sans excès de chlo-ure de benzyle.

1) A une solution de 1 g de benzoyl-10 anthracène IV, dans 300 cm^3 l'éther anhydre, on ajoute un magnésien préparé à partir de 2 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$ et de 0,43 g de Mg. On observe une coloration noire fugace, faisant place à une coloration marron. On traite après 1 h de contact à température ambiante et on chromatographie la solution cyclohexani-que (150 cm^3) sur 50 g d'alumine.

Un mélange 1-1 (200 cm^3) de CCl_4 et $CHCl_3$ permet d'éluer une frac-tion contenant 153 mg (11,5%) de benzoyl-10 benzyl-9 dihydro-9,10 an-thracène,XX, identifié(13). La fraction suivante, avec le même mélan-ge éluant,(200 cm^3) conduit à 19 mg d'un produit non identifié F 260 qui présente une coloration orangée avec le triton B. Le même mélan-ge (200 cm^3) puis le benzène(200 cm^3) et un mélange 1-1 éther-benzène (200 cm^3)livrent en tout 335 mg (35%) du dérivé p-benzylbenzoylé,XXI.

2) On fait réagir, dans les conditions de l'opération précédente, g de benzoyl-10 anthracène IV,et un magnésien préparé à partir de ,15 g de $C_6H_5CH_2Cl$, 1,8 g de Mg et 30 cm^3 d'éther, après avoir éli-miné l'excès d'halogénure de benzyle. La chromatographie sur alumine ermet de recueillir le benzoyl-10 benzyl-9 dihydro-9,10 anthracène, X, 150 mg (11%),le benzoyl-10 anthracène,IV, 154 mg (15%) et enfin e composé p-benzylbenzoylé,XXI, 85 mg (6%).

Prismes jaunes: (n-propanol); très soluble dans l'éther et le ben-ène; dimorphe, Finst 118-120°, resolidification et seconde fusion à 24-125°.

Analyse Calc.%: C 90,29 H 5,41

Tr. C 90,16 H 5,28.

Oxydation chromique.- On chauffe au reflux un mélange de 50 mg de composé p-benzyl-benzoylé,XXI, et de 25 mg de CrO_3 dans 2 cm^3 de CH_3CO_2H. Après 20 min. de réaction des aiguilles d'anthraquinone apparaissent déjà;on ajoute 25 mg de CrO_3 et 1 cm^3 de CH_3CO_2H et on chauffe encore pendant 1 h 10 mn. On essore les aiguilles formées et recueille 22 mg (80%) d'anthraquinone. Aux liqueurs-mères on ajoute SO_4H_2 dilué; on extrait à l'éther. La fraction acide est mise en solution aqueuse par CO_3HNa, puis réextraite par l'éther après acidification. On obtient 24 mg (82%) d'acide p-benzoylbenzoïque, Finst 194-195° [F 194(14)]. Identifié par l'épreuve du point de fusion mélangé avec le produit de l'oxydation chromique du p-benzoyl toluène.

Benzoyl-10 benzyl-9 dihydro-9,10 anthracène (13) XX.-

Obtenu d'après Cook (13) par hydruration du benzoyl-10 benzyl-9 anthracène. On chauffe au reflux pendant 7 h une solution de 250 mg de benzoyl-10 benzyl-9 anthracène dans 2,5 cm^3 de CH_3CO_2H, avec 1,25 cm^3 de IH et 0,5 cm^3 de PO_2H_3. Après refroidissement, on sépare en deux fois 200 mg de cétone initiale, d'une résine qui, dissoute dans l'éther, laisse cristalliser des prismes blancs. Après lavages et cristallisation, on recueille 10 mg (4%), Finst 168-170 [F 171-172 (13)].

....

Dibenzoyl-9,10 anthracène (4) V.-

Action du chlorure de benzylmagnésium (avec excès de $C_6H_5CH_2Cl$.)-

Une suspension de 100 mg de dibenzoyl-9,10 anthracène, V, dans 25 cm^3 de tétrahydrofuranne, est traitée par un magnésien préparé à partir de 0,45 cm^3 de $C_6H_5CH_2Cl$, 90 mg de Mg et 2 cm^3 d'éther. On observe une coloration marron. On chauffe, il y a une rapide dissolution, après 2 h. de reflux, on abandonne 15 h. à température ambiante. La solution marron est alors hydrolysée. On récupère 68 mg (68%) de dicétone V inaltérée.

Bibliographie

1) R. LALANDE et R. CALAS, Comptes rendus, 1956, 242, 1895;
R. LALANDE et R. CALAS, Bull. Soc. Chim., 1956, 1545.

2) E. de BARRY BARNETT, J. W. COOK, T. E. ELLISSON, J. Chem. Soc., 1928, 885.

3) R. N. JONES, J. amer. chem. Soc.,1945, 67, 2127.

4) J. W. COOK, J. Chem. Soc., 1926, 1282.

5) J. W. COOK, J. Chem. Soc., 1926, 1677.

6) J. M. CONIA, Ann. Chim., 1953, 8, 709.

7) Ch. DUFRAISSE, et J. MATHIEU, Bull. Soc. Chim.(5), 1947, 14,302.

8) J. RIGAUDY, Ann. Chim., 1950, 5, 398.

9) J. RIGAUDY et J.M. FARTHOUAT, Bull. Soc. Chim.,1954, 1261.

10) a) J. MATHIEU et A. ALLAIS, Principe de Synthèse organique,(Collection L. VELLUZ),Masson, Paris, 1957;
b) J. MATHIEU et J. VALLS, Bull. Soc. Chim., 1957, 1509.

11) J. MATHIEU et A. ALLAIS, Cahiers de Synthèse organique,(Collection L. VELLUZ), Masson, Paris, 1959, 5, 264.

12) H. NORMANT, Comptes rendus, 1954, 239, 1510.

13) J. W. COOK, J. Chem. Soc., 1926, 2160.

14) Th. ZINCKE, Liebigs Ann., 1872, 161, 93.

15) R. C. FUSON et B. C. Mc. KUSICK, J. amer.chem.Soc.,1943, 65, 60.

16) P. L. JULIAN, W. COLE et T. F. WOOD, J. amer.chem. Soc.,1935, 57, 2508.

17) R. CALAS et R. LALANDE, Comptes rendus, 1955, 240, 2239;
R. LALANDE, Thèse, Bordeaux, 1955.

18) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard reaction of non metallic Substances, Prentice-Hall, New-York, 1954, 117 et 1249.

.....

19) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE, Comptes rendus, 1931, 193, 63.

20) H. M. CRAWFORD, J. amer.chem.Soc.,1935, 57, 2000.

21) F. KROLLPFEIFFER, Ber., 1923, 56, 2364.

22) C. D. NENITZESCU, D. A. ISACESCU, et C. N. IONESCU, Liebigs Ann.,1931, 491, 210.

==========

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA RÉACTION DE WITTIG

Vu et approuvé :

PARIS, le 18 Février 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PERES

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur
de l'Académie de Paris

JEAN SARRAILH